

## РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

Я. А. ФИАЛКОВ, А. А. КУЗЬМЕНКО и И. Л. АБАРБАРЧУК

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ НЕПОЛЯРНЫМИ  
ГАЛОГЕНИДАМИ\***

Полигалогениды и другие аналогичные им группы комплексов, как, например, полисульфиды, объединяемые нами под общим названием «полисоединения» [1,2], представляют значительный интерес для химии комплексных соединений вследствие своеобразия своего состава, выражающегося в том, что их комплексная группа состоит из атомов одного и того же элемента или из атомов элементов одной и той же группы и подгруппы периодической системы. У большинства остальных классов комплексных соединений центральный атом и координированные вокруг него частицы имеют разную химическую природу.

Изучение соединений типа полигалогенидов, выяснение механизма их образования, природы связи, состояния и поведения в растворах, их электрохимических свойств и т. п. должно представить большой интерес не только для химии комплексных соединений, но и для химии растворов.

На это уже давно обратил внимание Д. И. Менделеев, говоря, что растворимость пода в растворах, содержащих подитые металлы и вообще подитые соединения, может служить доказательством созданного им представления о растворах как непрочных определенных химических соединениях, находящихся в состоянии диссоциации, потому что во многих случаях удалось получить из подобных растворов нестойкие многоподитые соединения, подобные кристаллогидратам [3].

Действительно, полигалогениды, будучи большей частью относительно нестойкими комплексами, однако сравнительно легко образующимися в растворах, представляют собой как бы промежуточные звенья между теми еще менее стойкими сольватами, образование которых сопровождает процесс растворения, и прочными комплексными соединениями.

Таким образом, к соединениям типа полигалогенидов относятся вещества, весьма резко различающиеся по своей устойчивости как в индивидуальном состоянии, так и в растворах и представляющие разнообразные переходы от веществ типа непрочных адсорбционных соединений и сольватов переменного состава к довольно прочным комплексам с относительно малой величиной константы неустойчивости, не разлагающимися даже при нагревании их выше температуры плавления.

Все это подтверждает, что полигалогениды представляют собой весьма интересные объекты для исследований в области, соединяющей теорию растворов и химию комплексных соединений.

\* Доложено на V Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений 23 мая 1950 г. в Киеве.

Говоря о соединениях типа полигалогенидов, нужно иметь в виду следующие группы комплексных соединений [1]: 1) продукты присоединения галогенов к высокополярным галогенидам; 2) продукты взаимодействия галогенов, большей частью брома и иода, с неполярными галогенидами; 3) продукты присоединения галогенидов иода к галогенидам металлов и металлоидов.

При этой классификации соединений типа полигалогенидов принимается во внимание, во-первых, полярность галогенидов и, во-вторых, природа присоединяющихся к галогенидам молекул, разделяя таковые на неимеющие дипольного момента молекулы галогенов и на полярные, хотя и слабо полярные, но относительно легче поляризующиеся молекулы галогенидов иода.

Значение полярности как одного из важнейших признаков классификации соединений типа полигалогенидов вытекает из той роли, которую играют поляризационные явления в механизме образования этих соединений, их устойчивости и в проявлении многих их свойств.

В настоящем докладе фиксируется внимание на полигалогенидах, образованных неполярными галогенидами.

Необходимость выделения подобных соединений в особую группу вызывается прежде всего тем, что по отношению к ним, на первый взгляд, трудно представить такой же механизм образования и такую же природу координационной связи, как и для соединений галогенов с высокополярными галогенидами, анионы которых в данном случае являются центрами координации.

Соединения неполярных или слабополярных галогенидов с галогенами значительно менее изучены и известны в значительно меньшем количестве, нежели полигалогениды, образованные высокополярными галогенидами.

Литературные данные, относящиеся к системам из галогенов и неполярных или слабополярных галогенидов, весьма малочисленны и ограничены изучением всего 10 систем, исследованных далеко не полно. В некоторых из них методом термического анализа обнаружены полигалогениды фосфора — продукты соединения  $\text{PCl}_5$  с бромом, начиная от  $\text{PBr}_7$  до  $\text{PBr}_{17}$  [4], затем  $\text{PCl}_5 \cdot 5\text{Br}_2$  [5], полигалогениды титана  $\text{TiCl}_4\text{Br}_4$ ,  $\text{TiCl}_4\text{Br}$  [6] и сурьмы  $\text{SbCl}_5$  [4].

Некоторые из таких систем, например бромные растворы  $\text{PCl}_5$  [7] и  $\text{PBr}_5$  [8], обладают значительной электропроводностью, порядка  $0,01 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , близкой к электропроводности водных растворов сильных электролитов.

Проводят ток также концентрированные растворы  $\text{SbCl}_3$  [9] и  $\text{SbBr}_3$  [8] в броме, в которых эти галогениды находятся в ассоциированном состоянии.

В отличие от них бромные растворы некоторых бромидов —  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{S}_2\text{Br}_2$  [8], а также и иодные растворы иодидов [10], в которых не обнаружены ни ассоциированные молекулы галогенидов [11, 12], ни полигалогениды, не проводят тока.

Однако нельзя сказать, чтобы это заключение имело общий характер, так как известны факты, хотя и единичные, которые противоречат ему, как это показывают результаты исследования систем  $\text{TiCl}_4 - \text{Br}_2$  [13] и  $\text{AlBr}_3 - \text{Br}_2$  [8]. Эти системы не проводят тока, хотя в первой из них Г. П. Лучинский [6] обнаружил упомянутые выше комплексы, а во второй системе бромистый алюминий находится в виде димерных молекул [12].

Результаты всех этих сравнительно немногочисленных исследований бромных и иодных растворов неполярных или слабополярных галогенидов еще далеко недостаточны, чтобы выяснить природу и строение

соединений, образующихся в таких системах, и выявить связь между электрохимическими свойствами последних и образованием в них комплексных соединений.

Имея в виду эти вопросы, мы исследовали ряд систем, одним из компонентов которых были неполярные или малополярные галогениды фосфора, мышьяка, сурьмы и алюминия, а другим компонентом — под, бром, хлористый под, бромистый под. Одновременно были исследованы и растворы этих систем в органических растворителях, таких, как нитробензол и др.

Исследование производилось методами физико-химического анализа (определение плавкости, вязкости), электрохимическими методами — измерение электропроводности, переноса ионов, а также и чисто химическим путем — препаративным и аналитическим методами.

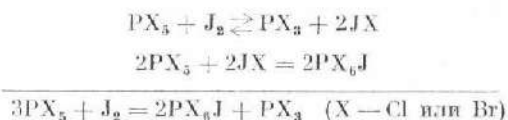
Настоящий доклад представляет собой краткий обзор основных результатов этих исследований, выполненных в ИОНХ АН УССР в течение последних трех лет и уже частично опубликованных, и важнейших выводов, которые могут быть из них сделаны.

Начнем с рассмотрения результатов исследования систем с галогенидами фосфора. Результаты этих исследований уже частично были доложены на IV Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений. Для полноты сведений мы изложим их в весьма краткой форме и дополним новыми данными.

Были исследованы системы, состоящие, с одной стороны, из три- или пятигалогенидов фосфора, а с другой стороны — из иода или хлористого и бромистого пода. Кроме того, была исследована система  $\text{PCl}_3 - \text{Br}_2$ .

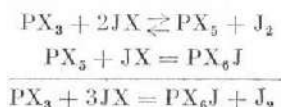
Тригалогениды фосфора  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PI}_3$  не дают с иодом соединений и не образуют с ним электролитных систем [14], как это видно из фиг. 1 и 2. ( $\text{PCl}_3$  ограниченно растворим в расплавленном иоде — до 33 мол.%.)

Совершенно иначе ведут себя  $\text{PCl}_5$  [14] и  $\text{PBr}_5$  [15]. Как оказалось, эти пятигалогениды фосфора окисляют под до хлористого или бромистого иода, восстанавливаясь при этом до  $\text{PCl}_3$  или  $\text{PBr}_3$ . Моногалогениды иода соединяются с непрореагировавшими еще молекулами  $\text{PX}_5$  в комплексы состава  $\text{PCl}_5\text{J}$  или  $\text{PBr}_5\text{J}$ , что можно выразить следующими уравнениями:



Первый из этих комплексов —  $\text{PCl}_5\text{J}$  был получен Бодрином [16] в 1862 г., но не был им исследован.  $\text{PBr}_5\text{J}$  ранее не был описан.

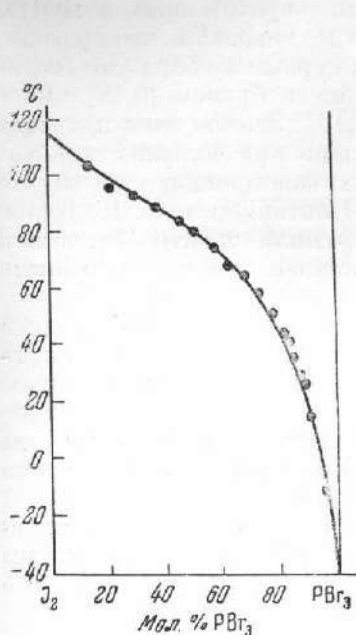
Чтобы подтвердить такой механизм образования данных комплексов, были исследованы системы из  $\text{PCl}_3$  или  $\text{PBr}_3$  и соответствующего моногалогенида иода. В этих системах также происходит окислительно-восстановительная реакция, но обратная по отношению к только что показанной: образуются под и  $\text{PX}_5$ ; молекулы последнего, соединяясь с избытком галогенида иода, дают те же комплексы  $\text{PCl}_5\text{J}$  или  $\text{PBr}_5\text{J}$  [17].



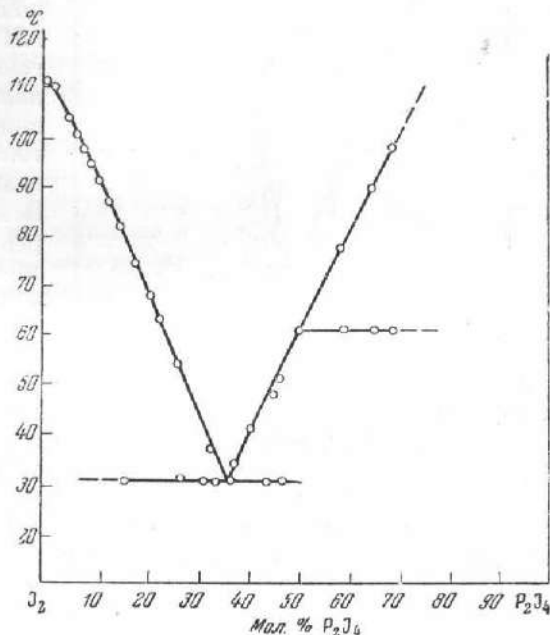
Наконец, эти же комплексы были получены при непосредственном взаимодействии  $\text{PCl}_5$  или  $\text{PBr}_5$ , соответственно, с  $\text{JCl}$  или  $\text{JBr}$ .

Все эти заключения о природе химического взаимодействия в системах  $PX_5 - J_2$  (и в ряде других систем) были сделаны на основании сопоставления результатов физико-химического анализа с результатами, полученными при выделении образующихся в этих системах продуктов, определении их состава и изучении их физико-химических свойств.

Отдельно взятые диаграммы плавкости некоторых из этих систем, вследствие сложности происходящих в них химических процессов, не могут дать точного представления о составе продуктов, образующихся в данных системах. Так, например, из результатов термического анализа системы  $PBr_5 - J_2$  можно было бы ошибочно заключить, что максимум



Фиг. 1. Диаграмма плавкости системы  $PBr_5 - J_2$



Фиг. 2. Диаграмма плавкости системы  $P_2J_4 - J_2$

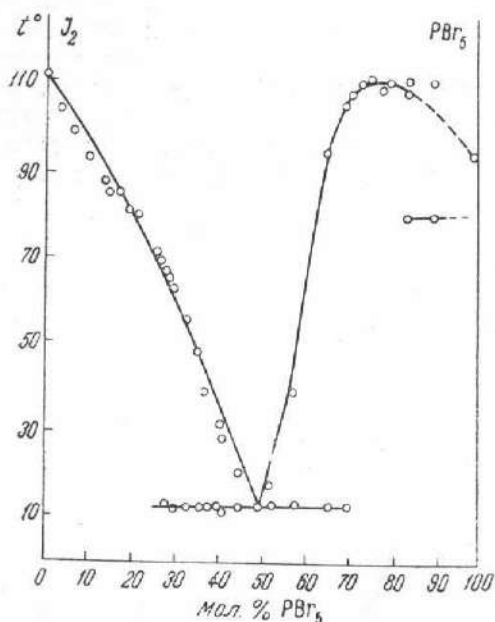
на кривой плавкости при 75 мол. %  $PBr_5$  (фиг. 3) соответствует образованию продукта соединения одного моля иода с тремя молями  $PBr_5$ .

Все исследованные системы хорошо проводят электрический ток, что естественно было объяснить образованием в них комплексов  $PX_6J$ , так как  $PX_5$  и  $PX_3$  не проводят тока, а электропроводность расплавленных иода и галогенидов иода в 100—1000 раз слабее электропроводности перечисленных систем.

Действительно, исследование этих комплексов показало, что они являются хорошими проводниками тока не только в неводных растворах, но и в расплавленном состоянии. Так, например, электропроводность расплавленного  $PBr_6J$  при  $120^\circ$  достигает  $0,05 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Этот комплекс проводит ток даже в твердом состоянии. Для иллюстрации на фиг. 4 и 5 изображены изотермы удельной электропроводности систем  $PBr_5 - J_2$  и  $PBr_5 - JBr$ .

На основании данных по изучению переноса ионов в нитробензольных растворах этих комплексов им было приписано строение, выражаемое формулой  $[PX_4][JX_2]$ , представляющей их как двойные галогениды — соли галогенозамещенного феофониевого катиона.

К этому нужно добавить, что  $\text{PCl}_5\text{J}$  и  $\text{PBr}_5\text{J}$  представляют собой довольно устойчивые при нагревании вещества, плавящиеся — первый при  $212-214^\circ$  и второй — при  $114^\circ$ .



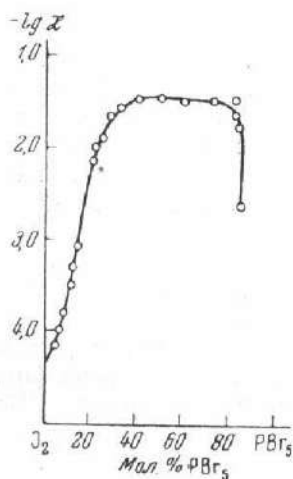
Фиг. 3. Диаграмма плавления системы  $\text{PBr}_5 - \text{J}_2$

Перейдем теперь к рассмотрению некоторых результатов, полученных при исследовании аналогичных систем, но содержащих вместо галогенидов фосфора галогениды сурьмы  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ .

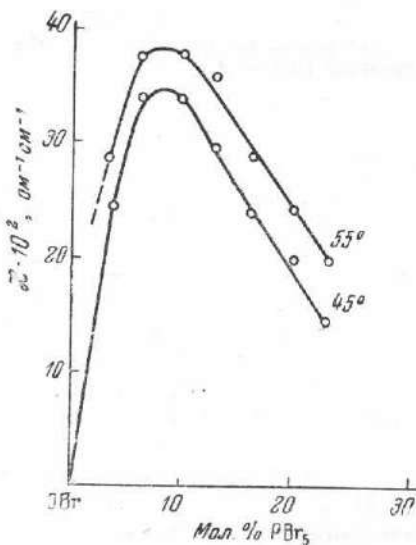
Литературные данные и исследования, проведенные в ИОНХ АН УССР, показали, что тригалогениды сурьмы не образуют соединений ни с бромом [9,18], ни с иодом [19]. Эти системы проводят ток только при больших концентрациях галогенидов сурьмы, что В. А. Плотников и О. К. Кудра [9] объяснили электролитической диссоциацией ассоциированных молекул  $\text{SbCl}_3$ .

В противоположность этому в системе  $\text{SbCl}_5 - \text{J}_2$ , как показали работы Руффа, происходит глубокое химическое взаимодействие, в результате которого образуются два соединения  $\text{SbCl}_5$  с двумя и тремя молекулами хлористого иода.

Эти соединения были обнаружены Руффом [20] на диаграмме плавления системы  $\text{SbCl}_5 - \text{JCl}$  и получены в виде кристаллов сине-черного цвета, дымящих на воздухе, плавящихся в пределах  $62-63^\circ$ . О структуре



Фиг. 4. Удельная электропроводность системы  $\text{PBr}_5 - \text{J}_2$



Фиг. 5. Удельная электропроводность системы  $\text{PBr}_5 - \text{JBr}$

этих соединений и об их химической природе Руфф не дает никаких сведений. Кроме того, данные Руффа о существовании соединений  $\text{SbCl}_5$  с  $\text{JCl}$  не были подтверждены Молесом [21], исследовавшим методом криоскопии растворы иода или хлористого иода в  $\text{SbCl}_5$ .

Эти противоречивые литературные данные и их неполнота побудили нас исследовать методами физико-химического анализа и препаративно-аналитическими методами системы из галогенидов сурьмы  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$  и иода или галогенидов иода.

Это исследование интересовало нас также потому, что давало возможность сравнить галогениды сурьмы и фосфора в их отношении к иоду или к галогенидам иода.

$\text{SbCl}_5$ , как и  $\text{PCl}_5$ , неполярен и также реакционно активен, проявляя себя как окислитель вследствие своей способности отщеплять хлор, переходя при этом в  $\text{SbCl}_3$ , и как комплексообразователь, дающий с различными хлоридами комплексный анион  $\text{SbCl}_6^-$ .

Отдельные молекулы пятигалогенидов фосфора и сурьмы имеют бипирамидальную структуру, но в то время как структура  $\text{PCl}_5$  и  $\text{PBr}_5$  резко изменяется при их переходе в кристаллическое состояние — вследствие явлений поляризации, бипирамидальная структура  $\text{SbCl}_5$ , очевидно, сохраняется и в кристаллическом состоянии.

Было интересно выяснить, как отразится это отличие  $\text{SbCl}_5$  от пятигалогенидов фосфора на характере их взаимодействия с иодом или с хлористым иодом и на строении образующихся при этом соединений.

Важнейшие результаты этих исследований таковы:

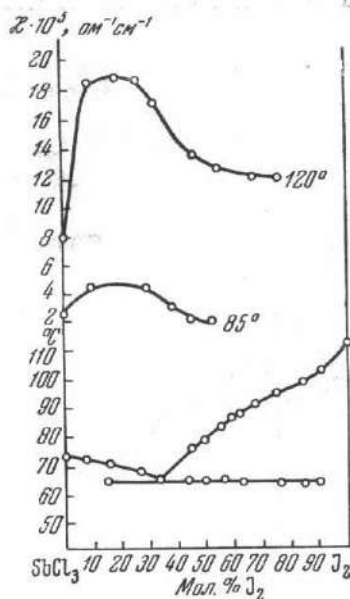
а. Система  $\text{SbCl}_3 - \text{J}_2$  [22]. Термический анализ характеризует эту систему, как и систему  $\text{PCl}_3 - \text{J}_2$ , как простую, с одной эвтектикой. Электропроводность этой системы мало отличается от электропроводности расплавленной  $\text{SbCl}_3$  и то лишь при больших концентрациях последней (фиг. 6).

б. Система  $\text{SbCl}_5 - \text{J}_2$  [22]. На кривой плавкости этой системы обнаружен весьма пологий максимум. Прекращение вторых остановок при 66 мол. %  $\text{SbCl}_5$  подтверждает наличие в этой системе нового соединения, для образования которого  $\text{SbCl}_5$  и иод реагируют в отношении 2 : 1. Об этом же свидетельствует и резкое изменение вязкости данной системы в этой же области концентрации (фиг. 7).

Измерение электропроводности системы  $\text{SbCl}_5 - \text{J}_2$  также дает основание считать, что в ней образуется новое вещество, имеющее характер сильного электролита, так как электропроводность этой системы имеет максимальное значение порядка  $0,02 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при 55—65°, в то время как  $\text{SbCl}_5$  — неэлектролит, а электропроводность расплавленного иода порядка  $10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Хорошо проводит ток также и нитробензольный раствор  $\text{SbCl}_5$  и иода.

При изучении переноса ионов в нитробензольных растворах системы  $\text{SbCl}_5 - \text{J}_2$  мы обнаружили, что иод переносится к катоду, а сурьма и хлор — к аноду (табл. 1).

Были использованы два способа разделения продуктов взаимодей-

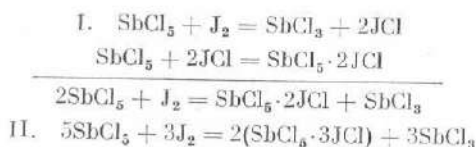


Фиг. 6. Система  $\text{SbCl}_3 - \text{J}_2$



ствия  $\text{SbCl}_5$  с иодом и получения в индивидуальном состоянии комплексных соединений  $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{JCl}$  и  $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$ , представляющих собой темно-бурые хорошо образованные кристаллы, плавящиеся при  $62-63^\circ$ .

Образование этих комплексов в системе  $\text{SbCl}_5 - \text{J}_2$  можно представить следующими уравнениями:



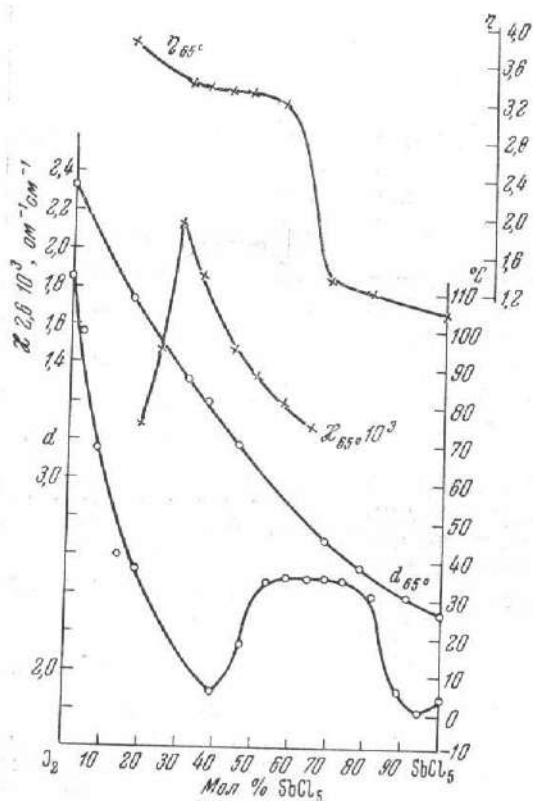
Эти факты подтвердили предложенное Руффом представление о природе химического взаимодействия  $\text{SbCl}_5$  и иода и показали, что комплексные

соединения  $\text{SbCl}_5$  с хлористым иодом имеют характер сильных электролитов. В этом отношении система  $\text{SbCl}_5 - \text{J}_2$  напоминает системы из пятигалогенидов фосфора и иода.

в. Система  $\text{SbCl}_5 - \text{JCl}$  [23]. Как уже упоминалось, для данной системы была известна лишь диаграмма плавления, показывая, что в этой системе образуются два соединения:  $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{JCl}$  и  $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$  с точками плавления  $62$  и  $63^\circ$  [20].

Мы измерили вязкость и электропроводность этой системы. На изотерме вязкости наблюдается пологий максимум, приходящийся приблизительно на соотношение  $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$ . Второй из упомянутых выше комплексов  $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{JCl}$  не проявился на изотерме вязкости.

Электропроводность системы  $\text{SbCl}_5 - \text{JCl}$  в несколько раз превышает электропроводность хлористого иода. Максимум электропроводности при  $55-65^\circ$ , по-



Фиг. 7. Система  $\text{SbCl}_5 - \text{J}_2$

рядка  $10^{-2}\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , приходится на 11 мол.%  $\text{SbCl}_5$  (фиг. 8).

Изучение переноса ионов в нитробензольных растворах этой системы показало, что катионом образующегося в ней электролита является иод, анион же состоит из сурьмы и хлора (табл. 1).

Наконец, были поставлены опыты получения комплексного соединения  $\text{SbCl}_5$  с  $\text{JCl}$  при взаимодействии их в газообразной фазе — в сосуде, показанном на фиг. 9. Хлористый иод был взят в избытке.

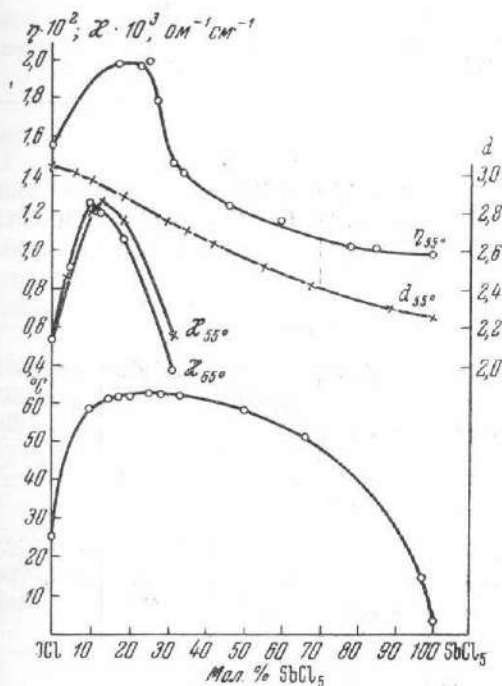
Полученные при этом (на стенках колбы) крупные темнобурые блестящие кристаллы, в виде усеченных пирамид, плавятся при  $62^\circ$ . На воздухе

они сильно дымят и легко гидролизуются. Анализ этих кристаллов показал, что они представляют собой комплекс состава  $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$ .

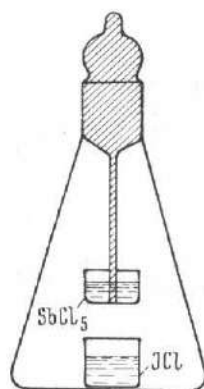
г. Исследование комплекса  $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$  [22]. Изучение этого комплексного соединения производилось в нитробензольном растворе. Удельная электропроводность этих растворов растет с повыше-

нием концентрации и достигает значения  $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  для насыщенного раствора, содержащего  $\sim 13 \text{ мол.}\%$   $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$ .

Криоскопические исследования растворов  $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$  в нитробензоле показали значительно уменьшенный молекулярный вес, что должно быть



Фиг. 8. Система  $\text{SbCl}_5 - \text{JCl}$



Фиг. 9. Прибор для получения комплекса  $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$

объяснено электролитической диссоциацией этого комплекса, а возможно, также и частичным распадом его на свои компоненты.

Изучение переноса ионов дало те же результаты, которые уже наблюдались при исследовании систем  $\text{SbCl}_5 - \text{J}_2$  и  $\text{SbCl}_5 - \text{JCl}$  в нитробензоле: иод переносится к катоду, а сурьма и хлор в составе комплексного аниона — к аноду. В данном случае с одним граммом сурьмы в анолит переносится  $\sim 7,5$  г-ат хлора. В катодит при этом переносится 2,5—2,9 г-ат иода (табл. 1).

Все эти исследования позволяют охарактеризовать комплексные соединения  $\text{SbCl}_5$  с хлористым иодом как довольно сильные электролиты с иодом как катионом, общей формулы  $\text{J}_3\text{SbCl}_8$  или  $\text{J}_2\text{SbCl}_7$ . К вопросу о строении этих комплексов мы еще возвратимся, а пока остановим внимание на результатах исследования систем  $\text{SbCl}_3 - \text{JCl}$  и  $\text{SbBr}_3 - \text{JBr}$ .

д. Система  $\text{SbCl}_3 - \text{JCl}$  [24, 25]. Результаты исследования этой системы показали, что в ней образуются продукты присоединения  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{JCl}$ .

Методом термического анализа обнаружено соединение  $\text{SbCl}_3 \cdot 5\text{JCl}$ .

Измерения вязкости и электропроводности, однако, приводят к заключению, что в жидкой фазе существует соединение  $\text{SbCl}_3 \cdot 4\text{JCl}$ . Это соединение имеет характер довольно сильного электролита с удельной электропроводностью  $0,01 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при  $45^\circ$  (фиг. 10).

Опыты по переносу ионов привели к результатам, аналогичным тем,



Таблица 1

Перенос ионов в нитробензольных растворах  $\text{SbCl}_3$  или  $\text{SbCl}_5$  и пода или хлористого пода

Концентрация (в молях)	Определенный элемент	Катодит (в г)			Анолит (в г)		
		Должно быть	Найдено после электролиза	Разность	Должно быть	Найдено после электролиза	Разность
Система $\text{SbCl}_5 - \text{I}_2 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$							
$\text{I}_2 - 1,0$	J	0,1994	0,3173	+0,1179	0,1723	0,0792	-0,0931
$\text{SbCl}_5 - 3,2$	Cl	0,4452	0,3983	-0,0469	0,3848	0,4425	+0,0577
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 - 54,6$	Sb	0,3057	0,1441	-0,1616	0,2642	0,4224	+0,1582
Система $\text{SbCl}_5 - \text{JCl} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$							
$\text{JCl} - 1,0$	J	1,4077	1,6751	+0,2674	1,6145	1,3593	-0,2452
$\text{SbCl}_5 - 0,25$	Cl	0,7743	0,7328	-0,0415	0,8879	0,9284	+0,0405
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 - 5,75$	Sb	0,4355	0,2777	-0,1568	0,4992	0,6488	+0,1496
Система $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$							
1,19 мол. %	J	0,3194	0,4124	+0,0930	0,3715	0,2792	-0,0923
$\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$	Cl	0,2379	0,1593	-0,0786	0,2769	0,3565	+0,0796
	Sb	0,1022	0,0656	-0,0356	0,1191	0,1609	+0,0418
Система $\text{SbCl}_3 - \text{JCl}$							
17,7 мол. % $\text{SbCl}_3$	J	11,2884	11,4844	+0,1960	14,3515	14,1652	-0,1853
	Cl	5,1908	5,0218	-0,1700	6,6008	6,7759	+0,1751
	Sb	2,3291	2,2851	-0,0440	2,9614	2,9950	+0,0336
Система $\text{SbCl}_3 - \text{JCl} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$							
$\text{JCl} - 1,0$	J	1,0740	1,2701	+0,1331	1,4265	1,2998	-0,1267
$\text{SbCl}_3 - 0,95$	Cl	1,0586	0,9299	-0,1287	1,4010	1,5367	+0,1357
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 - 4,65$	Sb	0,8682	0,8348	-0,0334	1,1506	1,1832	+0,0326

которые были получены для системы  $\text{SbCl}_5 - \text{JCl}$ , а именно: под переносится к катоду, а сурьма и хлор — к аноду. На 1 г-ат сурьмы, перенесенный в анолит, приходится от 4 до 5 г-ат пода, перенесенных в катодит (табл. 1). Можно поэтому считать, что химическая природа комплексов  $\text{SbCl}_3$  или  $\text{SbCl}_5$  с  $\text{JCl}$  тождественна.

е. Система  $\text{SbBr}_3 - \text{JBr}$  [24, 25]. В противоположность тому, что наблюдалось в системе  $\text{SbCl}_3 - \text{JCl}$ , трехбромистая сурьма не образует соединений с бромистым подом. Такое заключение можно сделать на основании термического анализа системы  $\text{SbBr}_3 - \text{JBr}$ , измерения ее вязкости, электропроводности, удельного веса и на основании криоскопических исследований: зависимость всех указанных свойств от состава имеет линейный характер (фиг. 11).

Такое различие между  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{SbBr}_3$  в их взаимоотношении к соответствующим галогенидам пода, вероятно, обусловлено соотношением по-

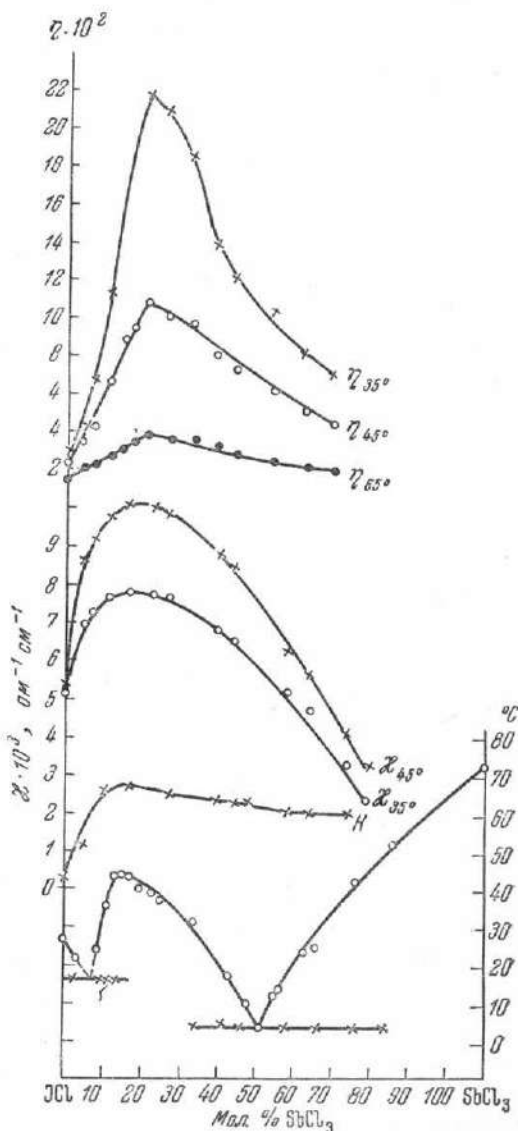
ных радиусов сурьмы и, соответственно, хлора и брома, вследствие чего сурьма не может координировать вокруг себя более трех атомов брома.

Перейдем теперь к сопоставлению свойств пятигалогенидов фосфора и сурьмы. Как показывают экспериментальные данные, химическое взаимодействие пятигалогенидов фосфора и сурьмы с подом имеет один и тот же характер, а именно: эти пятигалогениды окисляют под, переходя в тригалогениды фосфора или сурьмы и в хлористый или бромистый под. Последние, т. е.  $\text{JCl}$  или  $\text{JBr}$ , затем соединяются с непрореагировавшими еще молекулами  $\text{SbCl}_5$  или  $\text{PX}_5$ . Но получающиеся при этом продукты весьма различны по своему строению.

Комплексные соединения  $\text{PX}_5 \cdot \text{JX}$  представляют собой двойные галогениды строения  $[\text{PX}_4] [\text{JX}_2]$ , а пятихлористая сурьма  $\text{SbCl}_5$  может соединяться с двумя и тремя молекулами  $\text{JCl}$ , причем образуются двойные галогениды состава  $\text{J}_2\text{SbCl}_7$  и  $\text{J}_3\text{SbCl}_8$ . Эти комплексные соединения имеют, вероятно, такое строение:  $\text{J}[\text{SbCl}_6]_n\text{JCl}$ , где  $n=1$  или 2.

В пользу его говорят и многочисленные факты, описанные в литературе и указывающие, что пятивалентная сурьма легко образует комплексный анион  $[\text{SbX}_6]^-$ , в котором ей свойственно координационное число шесть [26]. Известны также такие соединения, в которых на одну молекулу  $\text{SbCl}_5$  приходится не только одна, но и несколько молекул галогенида щелочного металла и аммония, например  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$  и  $3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$  [27], которые можно рассматривать как двойные галогениды типа  $\text{NH}_4\text{SbCl}_6 \cdot (\text{NH}_4\text{Cl})_n$ . Соединения этих типов, вероятно, являются одним из примеров соединений, на которых можно наблюдать различие между так называемым аналитическим и истинным координационным числом, как это доказано, например, для  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$  [28].

Это различие во взаимодействии пятихлористой сурьмы и  $\text{PCl}_5$  или  $\text{PBr}_5$  с хлористым или бромистым подом объясняется, очевидно, различием их строения.



Фиг. 10. Система  $\text{SbCl}_5 - \text{JCl}$

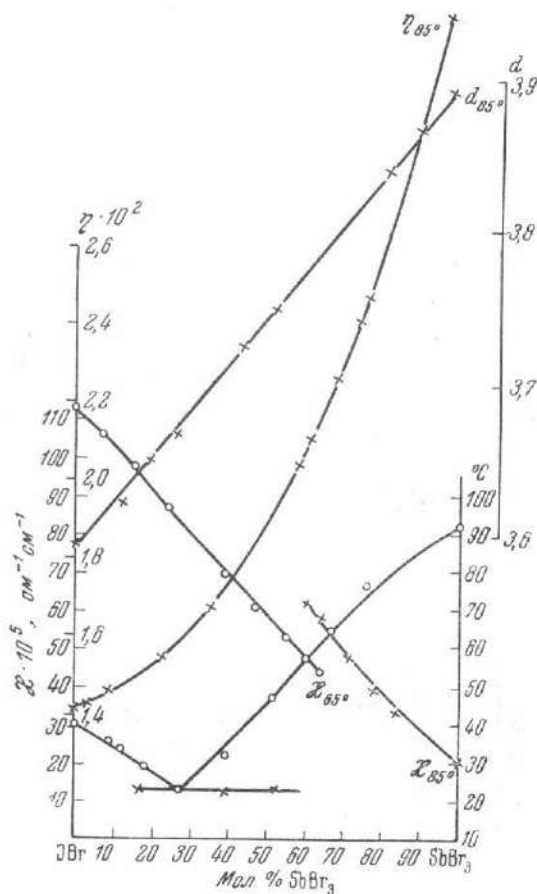
Пятихлористый и пятибромистый фосфор, как и  $\text{SbCl}_5$ , в виде отдельных молекул имеют строение тригональной бипирамиды. Но в то время как  $\text{PCl}_5$  образует кристаллическую решетку, состоящую из катионов  $[\text{PCl}_4]^+$  и анионов  $[\text{PCl}_6]^-$ , и может реагировать с различными веществами в форме  $\text{PCl}_4 \cdot \text{Cl}$ , для  $\text{SbCl}_5$  такие свойства не обнаружены [29].

Вследствие этого  $\text{PCl}_5$ , реагируя с  $\text{JCl}$ , образует катион двойного галогенида, в котором  $\text{JCl}$  играет роль галогеноангидрида. В комплексе же  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{JCl}$  галогеноангидридом является уже молекула  $\text{SbCl}_5$ .

Здесь следует отметить, что в литературе имеются указания на существование ряда комплексных соединений, образуемых пятихлористым фосфором (или  $\text{PBr}_5$ ) с хлоридами таких элементов (чаще всего металлов), которые легко присоединяют еще один атом хлора, переходя при этом в координационно насыщенное состояние. Таковы, например, комплексы:  $\text{PCl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ ,  $\text{PCl}_5 \cdot \text{AuCl}_3$  и т. д. [30, 31]. Говоря о последнем соединении, А. А. Григберг [32] пишет: «катионные комплексы тетрацидо-типа почти неизвестны. Возможно, что тетрацидо-катион содержится в соединении  $[\text{PCl}_4][\text{AuCl}_4]$ ».

Мы полагаем, что это несомненно так. В подтверждение можно привести тот факт, что с одной молекулой  $\text{PtCl}_4$  соединяются две молекулы  $\text{PCl}_5$ , причем образуется комплексное соединение, имеющее, вероятно, строение  $[\text{PCl}_4]_2\text{PtCl}_6$ .

Эти факты показывают, какое влияние имеют структура псходного галогенида и ее поляризуемость на природу и свойства образуемых им соединений с другими галогенидами.



Фиг. 11. Система  $\text{SbBr}_3 - \text{JBr}$

Что касается трихлоридов сурьмы и фосфора, то, хотя по отношению к подю они ведут себя совершенно одинаково, их взаимодействие с хлористым иодом протекает весьма различно.

Как уже упоминалось, реакция между пятигалогенидами фосфора и иодом обратима:  $\text{PX}_5 + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{PX}_3 + 2\text{JX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ). Тригалогениды фосфора окисляются хлористым или бромистым иодом, давая псходные пятигалогениды фосфора.

В противоположность этому реакция между  $\text{SbCl}_5$  и иодом необратима. Объясняется это различной восстановительной способностью  $\text{PCl}_3$  и  $\text{SbCl}_3$ . Как известно,  $\text{PCl}_3$  является значительно более сильным восстановителем, нежели  $\text{SbCl}_3$ , что проявляется и в ряде других реакций.

Поэтому  $\text{SbCl}_3$ , в отличие от  $\text{PCl}_3$ , не окисляется хлористым иодом, но соединяется с ним в комплексы общей формулы  $\text{SbCl}_3 \cdot n\text{JCl}$ .

Трехбромистая сурьма также не окисляется бромистым подом, но, очевидно, вследствие невозможности координировать четвертый под брома и не соединяется с ним.

Строение комплексных соединений  $\text{SbCl}_3 \cdot n\text{JCl}$  следует представить так же, как и аналогичных соединений пятихлористой сурьмы, а именно:  $\text{J}[\text{SbCl}_4] \cdot n\text{JCl}$ , где  $n=3$  или 4 (или также  $\text{J}_3[\text{SbCl}_6] \cdot m\text{JCl}$ , причем  $m=1$  или 2).

Соединения эти можно уподобить двойным галондным солям, которые образуют тригалогениды сурьмы с галогенидами щелочных металлов или аммония, например  $\text{KCl} \cdot \text{SbCl}_3$  и  $3\text{KCl} \cdot \text{SbCl}_3$  [27, 31]. Здесь также наблюдается несовпадение истинного и аналитического координационного числа.

Такого же типа соединения были доказаны О. И. Шор при исследовании системы  $\text{AlCl}_3 - \text{JCl}$  и  $\text{AlBr}_3 - \text{JBr}$  [33, 34]. Галогениды алюминия образуют с хлористым и бромистым подом двойные соли, например  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{JCl}$  и  $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{JCl}$ , в которых катионом является под, алюминий же входит в состав комплексного аниона.

Таким образом, оказалось, что комплексные соединения  $\text{SbCl}_5$  и  $\text{SbCl}_3$  с хлористым подом, равно как и соединения  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{AlBr}_3$  с галогенидами пода, есть представители нового типа комплексных соединений — двойных галогенидов, катионом которых является под, т. е. представителями неизученной ранее группы соединений электроположительного пода.

#### СИСТЕМА $\text{PCl}_3 - \text{Br}_2$

В химической литературе встречаются работы, посвященные получению высших галогенидов фосфора и, притом, смешанных, т. е. содержащих атомы разных галогенов. На 1 атом фосфора в этих соединениях приходится от 7 до 21 атомов галогена, обычно хлора и брома одновременно, например,  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$ ,  $\text{PCl}_3\text{Br}_5$ ,  $\text{PCl}_2\text{Br}_7$ ,  $\text{PCl}_3\text{Br}_8$ ,  $\text{PCl}_5\text{Br}_{10}$ ,  $\text{PBr}_{17}$ ,  $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$  [4, 5, 16, 35—37].

Литературные данные по этим соединениям ограничены почти исключительно сведениями о способах их получения, составе, внешних свойствах и некоторых химических реакциях. Химическая природа таких соединений не освещена.

Почти все соединения, в состав которых входят фосфор, хлор и бром, были получены действием брома на  $\text{PCl}_3$ . Между тем, в физико-химическом отношении эта система еще не была исследована.

Совместно с А. А. Кузьменко мы исследовали систему  $\text{PCl}_3 - \text{Br}_2$  методом термического анализа, измерили ее вязкость и электропроводность и изучали также продукты, выделенные из этой системы, а именно:  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$ ,  $\text{PCl}_3\text{Br}_8$ ,  $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$ .

Диаграмма плавкости системы  $\text{PCl}_3 - \text{Br}_2$  имеет несколько своеобразный вид. Первая эвтектика лежит вблизи точки кристаллизации чистого брома, а именно: при  $8,4^\circ$ , вторая эвтектика содержит 20,7 мол.%  $\text{PCl}_3$  и плавится при  $15,5^\circ$ . Состав эвтектики очень близок к такому соотношению  $\text{PCl}_3$  и брома, которое выражает состав комплекса  $\text{PCl}_3\text{Br}_8$ . Дистектика соответствует соединению  $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$  с температурой плавления  $24,5^\circ$  (фиг. 12).

После второй эвтектики кривая плавкости растет, достигая максимума при  $37,7^\circ$  и 32,9 мол.%  $\text{PCl}_3$ , что соответствует соединению состава  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$ . При добавлении  $\text{PCl}_3$  в количестве, большем 33 мол.%, вплоть до 90 мол.%, наблюдается расслаивание. Верхний слой представляет собой насыщенный раствор  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$  в  $\text{PCl}_3$ ; нижний слой —  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$ .

На изотермах вязкости при 25 и  $45^\circ$  обнаружен максимум, соответ-

ствующий непрочному комплексу состава  $\text{PCl}_3\text{Br}_3$ . Следует отметить, что этой области концентраций на диаграмме плавкости соответствует вторая эвтектика (фиг. 12).

Подобного рода явления уже отмечались в литературе, главным образом в работах Н. С. Курнакова и его сотрудников. Так, Н. С. Курнаков, Д. Кратков и М. Оксман [38] при исследовании системы  $\text{SbBr}_3 - (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$  обнаружили на изотермах вязкости максимум, не сдвигающийся с тем-

пературой, а на диаграмме плавкости — лишь одну эвтектику, причем положение максимума вязкости близко к составу эвтектики.

Подобные же факты приведены в работах А. Д. Виноградова и Н. Н. Ефремова [39], А. М. Тихомировой и Н. Н. Ефремова [40] при сопоставлении диаграмм вязкости и плавкости систем фенол — метиланилин или диметиланилин, фенол — этиланилин или диэтиланилин.

Н. С. Курнаков объяснял эти явления неблагоприятными условиями кристаллизации в вязкой среде.

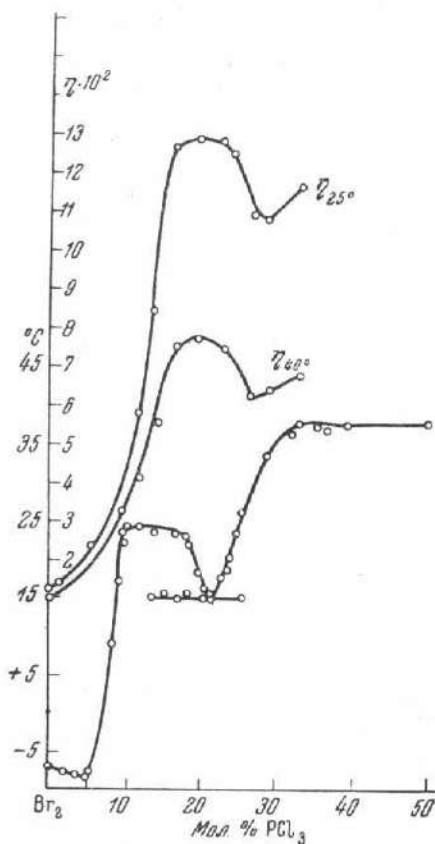
Изотермы вязкости системы  $\text{PCl}_3 - \text{Br}_2$  отличаются еще следующими особенностями: 1) наибольшее значение температурного коэффициента вязкости наблюдается в области максимума вязкости; 2) на изотерме вязкости наблюдается минимум в области 27—28 мол. %  $\text{PCl}_3$ , затем вязкость увеличивается вплоть до расслоения системы при 33 мол. %  $\text{PCl}_3$ , что соответствует комплексу  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$ .

**Электропроводность.** Бром и  $\text{PCl}_3$  в отдельности не проводят тока, но уже при добавлении небольших количеств  $\text{PCl}_3$  к бромю система становится электропроводящей. На изотерме электропроводности при 25° виден максимум, равный  $0,08 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , приходящийся на комплекс  $\text{PCl}_3\text{Br}_3$ , и

минимум —  $0,05 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  в области концентрации, соответствующей комплексу  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$ . После расслоения системы проводящий оказался лишь нижний слой, т. е.  $\text{PCl}_3\text{Br}_3$ ; электропроводность нижнего слоя постоянна и равна  $0,05 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (фиг. 12). Температурный коэффициент электропроводности положительный.

Столь большая электропроводность системы  $\text{PCl}_3 - \text{Br}_2$  принадлежит, несомненно, образующимся в ней комплексам. Чтобы подтвердить этот факт, были синтезированы комплексы  $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$ ,  $\text{PCl}_3\text{Br}_8$  и  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$  и измерена их электропроводность как в индивидуальном состоянии, так и в неводных растворах.

Результаты измерения электропроводности этих комплексов, сведенные в табл. 2, показывают, что при повышении температуры электропроводность сначала увеличивается, достигая значений порядка  $10^{-2} - 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , затем начинает уменьшаться, очевидно, вследствие разло-



Фиг. 12. Диаграмма плавкости и вязкости системы  $\text{PCl}_3 - \text{Br}_2$

жения комплексов. Электропроводность увеличивается в ряду  $\text{PCl}_3\text{Br}_4 < \text{PCl}_3\text{Br}_8 < \text{PCl}_3\text{Br}_{18}$ , что можно объяснить уменьшением в этой последовательности степени термической диссоциации комплексных соединений.

$\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$  хорошо проводит ток даже в твердом состоянии. Его электропроводность при  $65^\circ$  равна  $0,13 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Для сравнения отметим, что электропроводность расплавленного  $\text{ZnCl}_2$  равна  $3 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , а расплавленного  $\text{CdJ}_2$  —  $0,19 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 2

Электропроводность комплексов  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$ ,  $\text{PCl}_3\text{Br}_8$  и  $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$  при различных температурах

Температура (в $^\circ\text{C}$ )	Удельная электропроводность ( $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ )		
	$\text{PCl}_3\text{Br}_4$	$\text{PCl}_3\text{Br}_8$	$\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$
20	—	$5,43 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$
25	—	$6,25 \cdot 10^{-2}$	$8,01 \cdot 10^{-2}$
30	—	$7,00 \cdot 10^{-2}$	$8,51 \cdot 10^{-2}$
35	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-2}$	$9,15 \cdot 10^{-2}$
40	$7,09 \cdot 10^{-2}$	$8,42 \cdot 10^{-2}$	$9,86 \cdot 10^{-2}$
45	$7,42 \cdot 10^{-2}$	$9,35 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-1}$
50	$6,59 \cdot 10^{-2}$	$9,68 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-1}$
55		$1,01 \cdot 10^{-1}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$
60			$1,26 \cdot 10^{-1}$
65			$1,33 \cdot 10^{-1}$
70			$1,22 \cdot 10^{-1}$

Примечание:  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$  плавится при  $37,7^\circ$ ;  $\text{PCl}_3\text{Br}_8$  при  $15,5^\circ$  и  $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$  при  $24,5^\circ$ .

Растворы этих комплексных соединений в бензоле и четыреххлористом углероде не проводят тока; толуол бромруется. Хорошо проводят ток растворы в нитробензоле и ацетонитриле. Электропроводность растет с ростом концентрации комплексов, достигая значений порядка  $10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , и увеличивается при переходе от растворов  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$  к растворам  $\text{PCl}_3\text{Br}_8$  и  $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$ .

Изучение переноса ионов в нитробензольных растворах  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$  и  $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$  показало следующее: фосфор и хлор переносятся в катодную часть, причем на 1 г-ат перенесенного фосфора приходится 2,7—3,5 г-ат хлора. В анодной части наблюдалось увеличение содержания брома от 2,5 до 4 г-ат на 1 г-ат фосфора, перенесенного к катоду (табл. 3).

Все эти данные дают основание характеризовать исследованные хлоробромиды фосфора как соли, относящиеся к полигалогенидам.

Образование этих солей и их строение можно представить следующим образом: при взаимодействии  $\text{PCl}_3$  с бромом происходит постепенное, ступенчатое присоединение молекул брома к  $\text{PCl}_3$ . Первичным продуктом этого процесса является  $\text{PCl}_3\text{Br}_2$ , который, как и пятихлористый и пятибромистый фосфор, может переходить в форму  $[\text{PCl}_3\text{Br}]\text{Br}$ ; к аниону брома далее присоединяются молекулы брома, образуя полибромиды, начиная от простейшего  $[\text{PCl}_3\text{Br}]\text{Br} \cdot \text{Br}_2$  или  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$  и кончая наиболее богатым бромом  $[\text{PCl}_3\text{Br}][\text{Br}(\text{Br}_2)_8]$  или  $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$ . Весьма вероятно, что могут существовать и различные промежуточные комплексы, одним из которых и является  $\text{PCl}_3\text{Br}_8$ .



Таблица 3 \*

Перенос ионов в нитробензольных растворах комплексов  $\text{PCl}_3\text{Br}_4$  и  $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$ 

Концентрация (в вес. %)	Определяемый элемент	Катодит (в г)			Анолит (в г)		
		Должно быть	Найдено после электролиза	Разность	Должно быть	Найдено после электролиза	Разность
Система $\text{PCl}_3\text{Br}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$							
9,66	Br	0,5956	0,4828	-0,1128	0,6911	0,8018	+0,1108
	Cl	0,4981	0,2708	+0,0727	0,2298	0,1543	-0,0755
	P	0,0578	0,0756	+0,0178	0,0631	0,0452	-0,0179
Система $\text{PCl}_3\text{Br}_{18} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$							
15,28	Br	1,0424	0,8136	-0,2288	1,3099	1,5304	+0,2205
	Cl	0,0962	0,1539	+0,0577	0,1201	0,0599	-0,0602
	P	0,0314	0,0545	+0,0231	0,0393	0,0164	-0,0229

Таким образом, все высшие хлоробромиды фосфора являются полигалогенидами четырехгалогенозамещенного фосфониевого катиона, который входит и в состав комплексов  $\text{PCl}_6\text{J}$  и  $\text{PBr}_6\text{J}$ .

К такому же типу полибромидов следует отнести и комплекс  $\text{PCl}_5 \cdot 5\text{Br}_2$  В. А. Плотникова и С. И. Якубеон [5], представив его как  $[\text{PCl}_4][\text{Cl}(\text{Br}_2)_5]$ , и полибромиды фосфора, обнаруженные Бильцем и Джинном [4] —  $\text{PBr}_7$ ,  $\text{PBr}_{17}$ , т. е.  $[\text{PBr}_4]\text{Br} \cdot \text{Br}_2$  и  $[\text{PBr}_4][\text{Br}(\text{Br}_2)_6]$ .

В заключение этого раздела следует остановиться на вопросах о природе химических соединений, образующихся при взаимодействии галогенов с неполярными или малополярными галогенидами, и об электропроводности соответствующих систем.

Литературные данные и наши экспериментальные исследования позволяют разделить такие химические соединения на две группы.

1. Соединения типа полигалогенидов, например,  $\text{PBr}_7$ ,  $\text{TiCl}_4\text{Br}_4$ ,  $\text{PCl}_5(\text{Br}_2)_5$  и т. п., в образовании которых весьма большую роль играют дисперсионное взаимодействие галогенов с неполярными галогенидами и способность последних поляризоваться в системах с галогенами.

2. Ко второй из этих групп комплексных соединений следует отнести продукты химического взаимодействия галогенидов с галогенами, заключающегося в окислительно-восстановительных реакциях с последующим образованием комплексов типа полигалогенидов или двойных галогенидов.

Электропроводность систем из неполярных и малополярных галогенидов и галогенов (или галогенидов пода) объясняется электролитической диссоциацией комплексных соединений, образующихся в этих системах, исходные компоненты которых в индивидуальном состоянии не проводят тока.

Комплексообразование, однако, в этих случаях является необходимым, но еще недостаточным условием электропроводности таких систем.

Не менее важным фактором является изменение структуры исходных компонентов системы, например того или иного галогенида, под влиянием комплексообразования, связанное с явлениями поляризации и изменением при этом соотношения между ионной и ковалентной связью.

Высокая электропроводность ряда исследованных нами систем, близкая к электропроводности водных растворов сильных электролитов, по всей вероятности, объясняется тем, что комплексные соединения, образующиеся в этих системах и обуславливающие их электропроводность, имеют характер солей, хорошо диссоциирующих на ионы.

## ВЫВОДЫ

1. Исследован ряд систем, состоящих из галогенов или галогенидов иода и неполярных или слабополярных галогенидов фосфора, сурьмы, алюминия; высказаны соображения о механизме образования полигалогенидов (или двойных галогенидов) в таких системах и о природе электропроводности этих систем.

2. Структура исходных галогенидов и их поляризуемость весьма сильно отражаются на характере их взаимодействия с галогенами, а также с галогенидами иода, и на структуре образующихся при этом соединений.

3. Показано, что способность иода давать комплексные соединения, в которых он находится в электроположительном состоянии, более распространена, нежели ранее было известно.

4. Исследованные нами соединения галогенидов сурьмы или алюминия с галогенидами иода являются представителями нового, еще не описанного в литературе типа двойных галогенидов с иодом как катионом. Они являются представителями нового ряда соединений электроположительного иода.

5. Продукты взаимодействия  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PBr}_3$  с иодом, а также продукты присоединения галогенидов иода к этим пятигалогенидам фосфора являются представителями двойных галогенидов с галогенозамещенным фосфониевым катионом. Продукты же взаимодействия  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  или  $\text{PCl}_3$  с бромом должны быть отнесены к полигалогенидам с тем же катионом. Тем самым подтверждено высказанное в литературе предположение о существовании катионов тетрацидо-типа.

6. Обе эти группы солей являются сильными электролитами.

7. Показано, что при исследовании процесса комплексообразования и состава комплексных соединений, особенно в растворах, в большом числе случаев необходимо всестороннее исследование систем, в которых могут образоваться комплексные соединения, сочетая при этом разнообразные методы физико-химического анализа с методом химического синтеза и химическими, а где возможно, и электрохимическими методами исследования растворов и индивидуальных веществ.

8. Область соединений, относящихся к солям, может и должна быть расширена. Одновременно необходимо, наряду с развитием теории кислот и оснований, развивать и теорию солей. Этот вопрос заслуживает большего внимания, так как он связан с химией растворов и комплексных соединений и с теорией электролитической диссоциации.

9. Те обобщения, которые могут быть сделаны на основании результатов наших исследований и соответствующих им литературных данных, являются еще одним и, пожалуй, не лишним подтверждением того, что как ни широка и разнообразна область комплексных соединений, она может и должна быть еще более расширена и углублена, в частности, за счет соединений тех элементов, которые ранее не считались типичными комплексообразователями, за счет соединений, на которые ранее не обращали должного внимания.

Это необходимо для того, чтобы химия комплексных соединений, получившая особенно большое развитие в нашей стране, развивалась еще более

интенсивно и всесторонне в соответствии с заветами наших великих учителей — Менделеева, Курнакова, Чугаева — и задачами советской химической науки и ее связи с практикой.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,  
лаборатория комплексных соединений

## ЛИТЕРАТУРА

1. Я. А. Фиалков. Успехи химии, 1946, 15, 513.
2. Я. А. Фиалков. ЖОХ, 1948, 18, 1741.
3. Д. И. Менделеев. Основы химии, 13-е изд., т. I, 1947, 613.
4. Biltz u. Jeer. Z. f. anorg. u. allg. Chem., 1927, 162, 32.
5. В. А. Плотноков и С. И. Якубсон. ЖРФХО, 1928, 60, 1513.
6. Г. П. Лучинский. ЖОХ, 1936, 6, 439.
7. В. А. Плотноков и С. И. Якубсон. ЖРФХО, 1928, 60, 1505.
8. В. А. Плотноков. ЖРФХО, 1903, 35, 794.
9. В. А. Плотноков и О. К. Кудра. ЖРФХО, 1930, 62, 365.
10. В. А. Плотноков, Я. А. Фиалков и В. П. Чалый. ЖОХ, 1935, 5, 393; 1936, 6, 273.
11. E. Vesckmann. Z. f. anorg. Chem. 1906, 51, 46; 1912, 77, 200.
12. ЖРФХО, 1924, 55, 89.
13. Я. А. Фиалков. Хим. сборник Киевск. гос. ун-та, 1949, № 5, 23.
14. Я. А. Фиалков и А. А. Кузьменко. ЖОХ, 1949, 19, 812.
15. Я. А. Фиалков и А. А. Кузьменко. ЖОХ, 1949, 19, 1007.
16. M. Baudrimont. C. r., 1862, 55, 361.
17. Я. А. Фиалков и А. А. Кузьменко. ЖОХ, 1949, 19, 1645.
18. N. Rusin u. J. Makus. Z. f. anorg. u. allg. Chem., 1938, 237, 177.
19. Jaeger u. Doornbosch. Z. f. anorg. Chem. 1912, 75, 261.
20. O. Ruff, J. Zedner u. L. Necht. Ber., 1915, 48, 2068.
21. E. Moles. Z. Phys. Chem., 1915, 90, 78.
22. Я. А. Фиалков и И. Л. Абарбарчук. Укр. хим. журн., 1949, 15, 372.
23. Я. А. Фиалкови И. Л. Абарбарчук. Укр. хим. журн., 1949, 15, 176.
24. Я. А. Фиалкови И. Л. Абарбарчук. Укр. хим. журн., 1949, 15, 116.
25. Я. А. Фиалкови И. Л. Абарбарчук. Укр. хим. журн., 1949, 15, 194.
26. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, Л., 1945, стр. 156.
27. R. A. Begg. Handb. der anorg. Chem. Bd. 3, Alt. 3, 587—591, 615—617.
28. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, М., 1948, стр. 848.
29. М. Е. Дяткина. Успехи химии, 1946, 15, 40.
30. А. Вернер. Новые воззрения в области неорганической химии. ОНТИ — Химтеорет, 1936, стр. 99.
31. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, М., 1948, стр. 439.
32. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, Л., 1945, стр. 193.
33. Я. А. Фиалков и О. И. Шор. ЖОХ, 1949, 19, 1197, 1787.
34. Я. А. Фиалкови К. Я. Каганская. ЖОХ, 1946, 16, 1961; 1948, 18, 289.
35. J. W. Mellor. A comprehensive treatise on inorganic a theoretical chemistry, 1931, v. VIII, 1042.
36. T. Milobendzki. Chem. Zbl., 1933, I, 3178; T. Milobendzki a. S. Krakowiecki. Chem. Zbl., 1929, I, 1316; 1930, I, 3418.
37. A. Renc. Chem. Zbl. 1933, II, 2963; 1934, I, 23, 3042, 3844.
38. Н. С. Курнаков, Д. Кратков и М. Оксман. ЖРФХО, 1915, 47, 558.
39. А. Д. Виноградова и Н. Н. Ефремов. Изв. АН СССР, ОХН, 1937, 143.
40. А. М. Тихомирова и Н. Н. Ефремов. Изв. АН СССР, ОХН, 1937, 157.