

УДК 541.441

ГИДРИДЫ ФОСФОРА

И. М. Осадченко и А. П. Томилов

Химия гидридов фосфора приобретает важное значение — фосфористый водород является исходным сырьем для синтеза многочисленных фосфороганических соединений, огнестойких полимеров; за последнее время гидриды фосфора начинают использоватьсь в полупроводниковой промышленности для получения фосфидов металлов высокой степени чистоты. Перспективы применения гидридов фосфора возрастают в связи с синтезом нового класса комплексных соединений.

В статье дан обзор физических и химических свойств изученных гидридов фосфора. Рассматриваются пути синтеза гидридов фосфора, особенно фосфина. Обсуждаются пути использования фосфина в промышленности. Библиография — 141 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Фосфористый водород (фосфин)	1089
2. Дифосфин	1094
3. Твердые гидриды фосфора	1095
4. Применение гидридов фосфора	1097
5. Способы получения фосфина	1098

Фосфор образует с водородом следующие соединения: PH_3 — газообразный фосфористый водород, фосфин¹; P_2H_4 — жидкий фосфористый водород, дифосфин, бифосфин¹, гемифосфид водорода, твердые фосфористые водороды¹⁻⁵, к которым относятся соединения, имеющие эмпирическую формулу P_{12}H_6 , P_7H_2 , P_9H_2 , $(\text{PH})_x$. Структурная формула первых двух веществ не вызывает сомнений, в отношении строения твердых гидридов не существует единого мнения.

1. Фосфористый водород (фосфин)

а. Физические свойства

Фосфин — бесцветный газ с неприятным запахом, плохо растворимый в воде (26 объемов газа в 100 объемах воды) и хорошо растворимый в сероуглероде, бензоле, циклогексаноле, эфире и других растворителях^{1, 2, 3}. Некоторые физические свойства фосфина^{2, 3} приведены в табл. 1. Фосфин исследован методами ИК, микроволновой и ЯМР спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, масс-спектрометрии².

ТАБЛИЦА 1

Физические свойства фосфина PH_3

$t_{\text{кип.}},$ $^{\circ}\text{C}$	$Q_{\text{исп.}},$ ккал/моль	Константа Труттона	$\rho,$ г/см^3	$t_{\text{плав.}},$ $^{\circ}\text{C}$	$Q_{\text{плав.}},$ ккал/моль	$t_{\text{крит.}},$ $^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{крит.}},$ атм	$Q_{\text{обр.}},$ ккал/моль
-87,8	3,49	18,8	1,529	-133,8	0,27	+51	64	+2,29

Строение молекулы фосфина установлено на основании изучения ИК и микроволнового спектров². Молекула имеет форму тригональной пирамиды с атомом фосфора в вершине, обладает небольшой полярностью (дипольный момент 0,55 D). Все три атома водорода в молекуле равноценны, расстояние P—H составляет 1,419 Å, высота пирамиды 0,70 Å, а угол H—P—H 93,7°^{2,3}.

Плотность и сжимаемость фосфина тщательно изучены с целью определения атомного веса фосфора. На основании этих данных установлено, что молекулярный вес PH₃ равен 34,000. Точные определения плотности и сжимаемости позволили охарактеризовать отклонение фосфина от идеальных газов и написать уравнения состояния пара фосфина². Физические константы жидкого фосфина показывают², что в жидкости происходит некоторая ассоциация молекул, но эта ассоциация значительно меньше чем в воде.

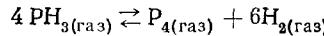
При сравнении с гидридами соседних по периодической таблице элементов видно, что фосфин образует мало или совсем не образует водородных связей.

Поверхностное натяжение фосфина при —100° составляет² 22 дин/см. В твердом состоянии фосфин существует в четырех модификациях с переходами при —185,06, —223,75 и —242,87°. В небольшом температурном интервале вблизи абсолютного нуля переохлажденная форма имеет аномально высокую теплоемкость. Раствор фосфина в жидким аммиаке электропроводен. При электролизе такого раствора на аноде выделяется элементарный фосфор^{4,5}. Очевидно, аммиак образует с фосфином солеобразное соединение с вероятной формулой NH₄⁺(PH₂)[—].

Фосфин весьма ядовит и требует осторожного обращения — это яд, действующий преимущественно на нервную систему и нарушающий обмен веществ. Предельно допустимая концентрация фосфина в производственных помещениях⁶ составляет 0,1 мг/м³.

б. Химические свойства

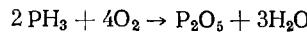
При нагревании без доступа воздуха фосфин диссоциирует:



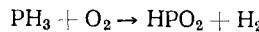
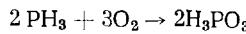
Термическую диссоциацию PH₃ подробно изучили Ипатьев⁷⁻⁹ и Фрост¹⁰. При высокой температуре равновесие сдвинуто вправо. При комнатной температуре газ вполне устойчив.

Реакция фосфина с кислородом — разветвленная цепная реакция, подобная реакции окисления белого фосфора^{2,11,12}. Начало исследований механизма горения фосфина положил Вандештадт и подробно этот вопрос осветил Семенов¹¹.

На воздухе фосфин сгорает с образованием фосфорного ангидрида:



При значительном разрежении и особенно в присутствии паров воды может протекать медленное окисление без воспламенения, сопровождающееся образованием фосфорных кислот¹³:



Высказывалось предположение¹⁴, что первой стадией медленного окисления является образование окиси фосфина PH₃O. Однако полу-

чить ее прямым окислением фосфина нитробензолом или окисью trimетиламина не удалось¹⁰. Попытка синтеза окиси фосфина путем восстановления хлор- и бромокиси фосфора гидридами металлов (LiH , LiBH_4) в среде эфира при низких температурах не привела к успеху; окись фосфина выделена не была, вероятно, из-за высокой реакционной способности, склонности к полимеризации с отщеплением воды и термической неустойчивости при температурах выше -115° .

Как разветвленная цепная реакция, процесс окисления фосфина имеет верхнее и нижнее критические давления. Инертные газы снижают нижний предел, препятствуя диффузии к стенкам сосуда, если давление инертного газа меньше давления фосфина или кислорода. Облучение УФ светом снижает нижнее предельное давление кислорода², благодаря образованию из PH_3 вещества (возможно, атомарного водорода), влияющего на ход цепной реакции. Верхнее предельное давление кислорода при окислении фосфина не зависит от размеров реакционного сосуда и немного снижается в присутствии инертного газа.

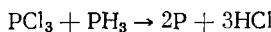
Раствор фосфина в воде практически не обладает ни кислыми, ни основными свойствами; однако существует, вероятно, гидрат фосфина. Растворенный в воде фосфин постепенно разлагается на водород, фосфор и твердый гидрид фосфора.

С кислотами фосфористый водород образует соли фосфония. Галогениды фосфония могут быть получены при взаимодействии фосфина с галогеноводородами, а сульфаты и перхлораты — с серной и хлорной кислотами. Реакция с иодистоводородной кислотой может быть выражена уравнением:

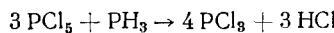


В воде эти соединения почти полностью гидролизуются с образованием фосфина, иона водорода и галогенид-иона.

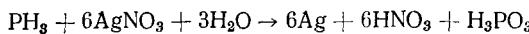
Фосфин — более сильный восстановитель, чем аммиак, он самопривольно реагирует с хлором при комнатной температуре, образуя хлориды фосфора и хлористый водород, с расплавленной серой образует сероводород. Сероводород и фосфин также взаимодействуют (значительно медленнее, чем PH_3 и сера), при этом образуется водород и сульфиды фосфора². Взаимодействие между фосфином и тригалогенидами фосфора приводит к образованию (наряду с другими продуктами) элементарного фосфора и галоидоводородные кислоты:



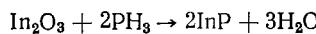
с пентагалогенидами образуются тригалогениды и галоидоводородные кислоты:



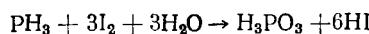
Как восстановитель, фосфин реагирует со многими окислителями², например, восстанавливает ионы до металлов:



окислы до фосфидов¹⁵:



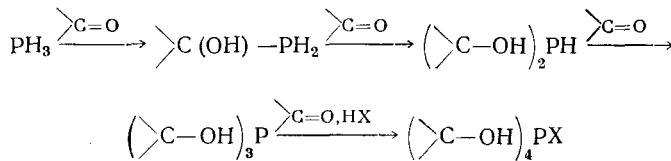
иод до иодидов²:



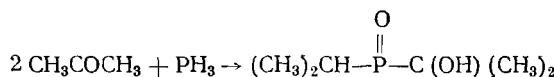
Реакции фосфина с нитратом серебра, иодом, перманганатом калия, и т. д. используются для его количественного определения. Молекула фосфина имеет свободную пару электронов у атома фосфора и обладает электронодонорными свойствами, поэтому фосфин, подобно амиаку, но в меньшей мере, склонен к реакциям комплексообразования с электроноакцепторными молекулами. Так, например, с хлорной ртутью RH_3 образует комплексы типа $\text{P}_2\text{Hg}_3 \cdot 3\text{HgCl}_2$ ², с трифтормидом бора — $\text{RH}_3 \cdot \text{BF}_3$, $\text{RH}_3 \cdot 2\text{BF}_3$, с дибораном — $2\text{RH}_3 \cdot \text{B}_2\text{H}_6$, с гексакарбонилом ванадия $[\text{V}(\text{CO})_4\text{PH}_2]_2$ ¹⁶.

Фосфин вступает в химические реакции со многими органическими соединениями, что дает возможность получать соединения со связью фосфор — углерод, производство которых другими способами невозможно.

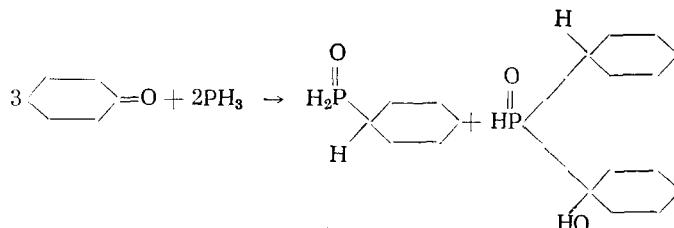
Реакции взаимодействия фосфина с органическими соединениями протекают ступенчато с образованием моно-, ди- и тризамещенных фосфинов и, иногда, четвертичных фосфониевых соединений в присутствии сильных неорганических кислот. Хорошо изучено взаимодействие фосфина с альдегидами и кетонами¹⁷⁻¹⁸. Эта реакция в присутствии сильной кислоты протекает в общем виде по уравнению:



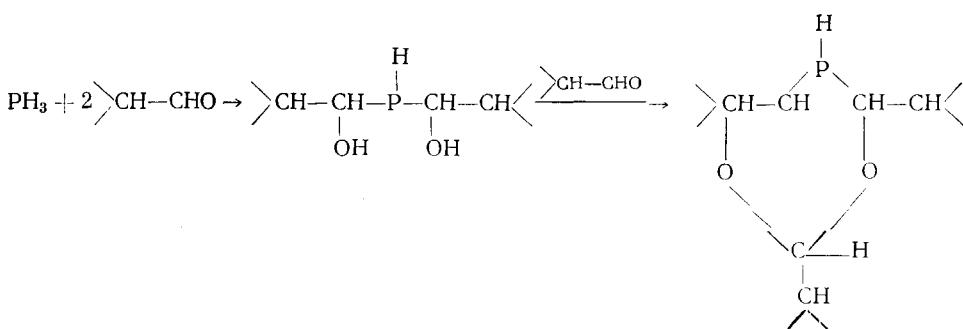
С алифатическими альдегидами получается смесь моно-, ди- и тризамещенных фосфинов и четвертичных фосфониевых солей¹⁹⁻²², алифатические кетоны и ароматические альдегиды образуют моно- и дизамещенные фосфины¹⁹⁻²⁰, которые изомеризуются в окиси фосфинов. Классическим примером реакции фосфина с альдегидами является открытая Гофманом²³ реакция фосфина с формальдегидом в водном растворе в присутствии соляной кислоты. В результате этой реакции образуется хлористый тетра(оксиметил)фосфоний — исходное вещество для получения многих соединений, в том числе огнестойких полимеров^{24, 25}. Как показали позднее Соборовский с сотр.²⁶⁻²⁷, реакция фосфина с формальдегидом может идти в отсутствие катализатора под давлением 150—300 мм рт. ст. Параформ под давлением взаимодействует с фосфином²⁶⁻²⁷, образуя триоксиметилфосфин. С ацетоном получается окись изопропилоксизопропилфосфина:



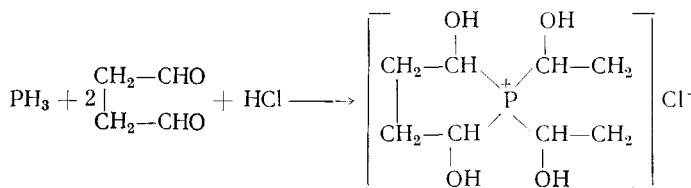
с циклогексаном — смесь окиси циклогексилфосфина и окиси циклогексил-1-оксициклогексилфосфина¹⁹⁻²⁰:



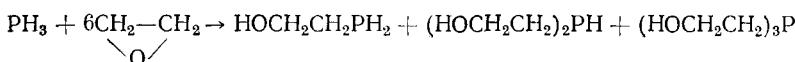
Конденсация фосфина с α -замещенными альдегидами останавливается на стадии образования дизамещенного продукта²¹, который в присутствии избытка альдегида превращается в гетероциклическое соединение:



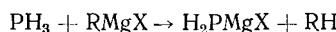
Фосфин взаимодействует с диальдегидами с образованием спироцикла¹⁹⁻²⁰:



причем образуются только циклы с пятью и шестью атомами, глиокаль образует продукт линейного строения; с эпоксисоединениями образуется с небольшим выходом смесь моно-, ди- и тризамещенных фосфинов например, с окисью этилена^{21, 24, 28}:



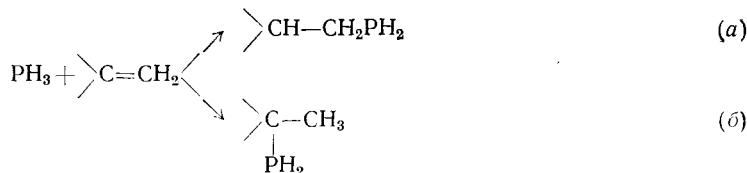
С магнийорганическими соединениями фосфин образует монозамещенные аналоги реактива Гриньара²¹, обладающие высокой реакционной способностью:



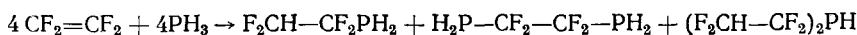
Фосфин присоединяется к этиленовым соединениям в присутствии сильных кислот²⁹⁻³¹:



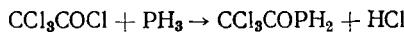
с образованием моно-, ди- и тризамещенных фосфинов и фосфониевых солей, а также к 1-олефинам³² в присутствии катализаторов при 100°. При радикальном механизме атом фосфора присоединяется к концевому атому углерода (a), при ионном механизме — к среднему атому (b):



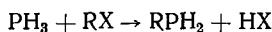
с тетрафторэтиленом — образуется смесь продуктов²¹:



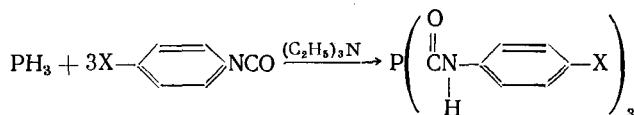
С хлорангидридами органических кислот фосфин образует смесь моно-, ди- и тризамещенных продуктов²¹:



Аналогично протекают реакции с галоидными алкилами²¹:



и с изоцианатами:



где X = H, Cl, NO₂.

2. Диfosфин

Дифосфин — бесцветная, сильно преломляющая жидкость, самовоспламеняющаяся на воздухе при комнатной температуре (основные физические свойства приведены в табл. 2), нерастворим в воде; спирт и

ТАБЛИЦА 2

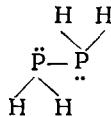
Физические свойства дифосфина P₂H₄

<i>t_{кип.}</i> , °C	<i>Q_{исп.}</i> , ккал/моль	Константа Труттона	<i>ρ</i> , г/см ³	<i>t_{плавл.}</i> , °C
56	6,89	21	(1,02—1,007)	-99

скипидар, по-видимому, растворяют P₂H₄, но раствор очень нестойкий и быстро разрушается в присутствии веществ, служащих катализаторами: хлористого водорода, древесного угля, пемзы². Диfosфин малорасторим в жидким аммиаке, растворы нестабильны и медленно разлагаются.

Эверс и Страт^{33, 34} указывали, что дифосфин при хранении разлагается на фосфин и твердые гидриды фосфора состава P₉H₂ и P₅H₂, которые распадаются далее до элементарного фосфора. При хранении дифосфина при температурах выше 0°, либо в присутствии соляной кислоты он постепенно желтеет, вследствие выделения твердых гидридов фосфора*.

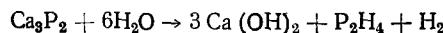
На основании изучения спектров ЯМР установлено³⁵ строение молекулы дифосфина:



Дифосфин служит сильным восстановителем, по химическим свойствам он, в основном, аналогичен гидразину. Реакции его почти не изучены. Гаттерман и Хаускнхет³⁶ безуспешно пытались получить соединения дифосфина с альдегидами и кетонами. Диfosфин в смеси с фосфином впер-

* Недавно пиролизом дифосфина приготовлен новый гидрид фосфора P₂H₂³⁷.

вые получил в 1945 г. Тенар^{37, 38} реакцией фосфида кальция с водой:



Возможность образования дифосфина данным способом предполагал еще Леверье^{39, 40}. И в дальнейшем эта реакция служила единственным препаративным методом получения дифосфина^{36, 41}. Согласно рекомендации Гаттермана и Хаускинхта³⁶, получение P_2H_4 осуществляется следующим образом. Прибор состоит из круглодонной колбы, соединенной с приемником через змеевиковый холодильник. Приемник погружается в охладительную смесь. В колбу заливают воду, и прибор тщательно продувают водородом. Воду нагревают до 60° и прибавляют фосфид кальция кусочками величиной с горошину со скоростью 150—200 г/час. Примерно через 15' мин. в охлажденном приемнике начинает собираться дифосфин.

В последнее время появились сообщения^{42—44} о получении жидкого фосфина P_3H_5 при разложении фосфина в реакторе из двух концентрических расположенных трубок при условии, когда температура внутренней трубы 65°, а внешней — 63°, и при гидролизе фосфидов кальция и магния в присутствии арсенидов и германидов, спрессованных при нагревании под высоким давлением^{42, 43}.

P_3H_5 идентифицирован с помощью масс-спектров и газовой хроматографии (на кизельгуре с силиконовым маслом).

3. Твердые гидриды фосфора

Наиболее известный твердый гидрид фосфора, P_{12}H_6 , — устойчивый на воздухе светло-желтый порошок, нерастворимый в воде и органических растворителях, растворимый в дифосфине и расплавленном желтом фосфоре. Плотность, определенная во взвешенном состоянии в смеси хлороформа и бромоформа, составляет 1,83 г/см³ при 19°². Продукт быстро разлагается на свету, при 200° самовоспламеняется и только в высоком вакууме испаряется без изменения.

Твердый гидрид P_{12}H_6 впервые получил в 1827 г. Розе^{45, 46}. При пропускании дифосфина через водный раствор соляной кислоты Розе наблюдал выпадение желтого твердого вещества. Позднее эту методику использовали Тенар^{37, 38} и Шенк⁴⁷. Шенк применял для получения P_{12}H_6 реакцию фосфida кальция с водой с последующей обработкой выделяющегося газа соляной кислотой. Выход твердого фосфина очень низок ~ 3 г на 1 кг фосфida кальция. Гаттерман³⁶ несколько улучшил методику эксперимента, но и в этом случае выход P_{12}H_6 не превышает 8 г на 1 кг фосфida кальция. До настоящего времени этот метод является единственным пригодным для препаративных целей.

Сообщалось о других способах получения твердого гидрида фосфора. Жолибуа⁴⁸ сообщил, что твердый фосфин P_{12}H_6 можно получать разложением фосфida цинка соляной кислотой. Позднее этот же продукт предлагалось получать разложением фосфida алюминия сухим хлористым водородом², или реакцией белого фосфора с едким кали в глицерине^{49—50}.

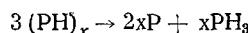
Рюдорф⁵¹ предложил получать P_{12}H_6 с небольшим выходом из иодида фосфора и воды, Бессон⁵² и Шток⁵³ — пропусканием фосфина через трихлорид или трибромид фосфора, однако на практике этот метод себя не оправдал.

Шток с сотр.⁵⁴ сообщили, что желтый твердый фосфин P_{12}H_6 при нагревании отщепляет PH_3 и переходит в оранжево-красный твердый P_9H_2 .

Это же вещество получается при действии на $P_{12}H_6$ жидкого аммиака^{53, 54}, причем реакция сопровождается выделением PH_3 .

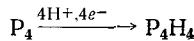
Хакспил⁵⁵ показал, что твердый фосфин, которому Тенар приписал формулу $P_{12}H_6$, на самом деле имеет формулу P_5H_2 . Это соединение обладает свойствами кислоты и может давать фосфиды металлов. В вакууме P_5H_2 выделяет чистый фосфин.

В последнее время Виберг и Мюллер-Шидмайер⁵⁶ сообщили о получении нового гидрида фосфора с формулой $(PH)_x$ при восстановлении галогенидов и оксигалогенидов фосфора гидридами лития и алюминия в эфирном растворе при низких температурах. Выход этого гидрида может достигать 90% при восстановлении трибромида фосфора гидридом лития при 30°. Гидрид $(PH)_x$ представляет собой твердое вещество коричневого цвета, устойчивое при комнатной температуре. При нагревании до 400° в вакууме он разлагается:



Гидрид PH_x проявляет слабые основные свойства, подобные триметиламину, обладает сильными восстановительными свойствами, например, восстанавливает при нагревании серную кислоту до сероводорода. Сильными окислителями, такими как перекись водорода или гипохлорит натрия, он окисляется до фосфорной кислоты.

При электровосстановлении желтого фосфора на свинцовом катоде⁵⁷ в первый период электролиза наблюдается интенсивное поглощение водорода без выделения газообразных продуктов, содержащих фосфор. Авторы⁵⁷ полагают, что первой ступенью восстановления является образование гипотетического гидрида P_4H_4 по реакции:



Такой вывод сделан на основании изучения изменения концентрации желтого фосфора при электролизе, однако гидрид указанного состава не был изолирован.

Относительно строения твердых гидридов фосфора существуют различные мнения.

Ройен^{42, 43} предположил, что твердые гидриды фосфора являются продуктом сорбции PH_3 на одной из форм желтого фосфора. Другая точка зрения заключается в том, что твердые гидриды фосфора являются высокомолекулярными веществами, во многих отношениях подобными органическим пластмассам и фосфатным стеклам, имеющими общую формулу P_nH_{n+2} , и состоящими из трех показанных ниже структурных единиц:



Концевая единица



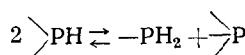
Срединная единица



Разветвленная единица

Дифосфин состоит из двух связанных концевых групп. Трифосфин P_3H_5 состоит из срединной и двух концевых групп. Фосфин $(PH)_x$ состоит только из срединных единиц.

Между группами, вероятно, существует равновесие, например:



Гидриды, в которых молярное отношение Н/Р меньше единицы, должны иметь в своей структуре разветвленные элементы; эти соединения, вероятно, аналогичны трехмерным полимерам, и поэтому их нельзя растворить в каком-либо растворителе без разрушения молекулы.

4. Применение гидридов фосфора

Из всех известных гидридов фосфора практическое значение имеет только фосфин. Остальные гидриды пока не нашли применения. Большую опасность при работе с фосфином представляет возможность его самовоспламенения. В связи с этим вопросу самовоспламенения и стабилизации РН₃ уделено большое внимание. Температура самовоспламенения чистого фосфина в присутствии воздуха составляет 140°¹, однако при очень незначительном содержании в нем примеси дифосфина (1 : 500) газ самовоспламеняется на воздухе даже при температуре —40°^{1, 2}. Вопрос самовоспламеняемости фосфина давно привлекает внимание исследователей. Тер-Газарян⁵³ считал наиболее эффективным методом очистки газа от следов других фосфинов и водорода повторное сжижение и фракционную перегонку жидкости. Однако более поздние исследования показали, что самовоспламеняемость фосфина может быть достигнута более простыми средствами. Траутц⁵⁹ показал, что газ, смешанный с водородом и парами спирта, не обладает самовоспламеняемостью. Грэхем^{60, 61}, изучая переход самовоспламеняющейся формы газа в несамовоспламеняющуюся, установил, что для такого перехода достаточно сохранять газ под водой, содержащей воздух. Переход можно осуществить посредством корковой пробки или куска гипса, содержащих в порах воздух. Если стенки сосуда смочены концентрированными фосфорной, серной, мышьяковой кислотами, конверсия протекает за 2—3 мин. Быстрее действует закись ртути. Калиевая щелочь требует для этого несколько часов. Калий металлический и его амальгама (на одну часть калия 350 000 частей ртути) уничтожают самовоспламеняемость в течение нескольких минут. Джонсон⁶² для получения несамовоспламеняющегося фосфина рекомендует в качестве осушающего агента применять окись алюминия, дегидратированную при низкой температуре. Тенар^{37, 38} и Амато⁶³ показали, что фосфин теряет свойство самовоспламеняемости на воздухе, если его обработать концентрированной соляной кислотой или хранить в стеклянном сосуде на солнечном свету. Содержащийся в газе дифосфин в этих условиях разрушается. Можно также прибегать к разбавлению фосфина инертным газом⁶⁴.

Фосфин до последнего времени имел ограниченное применение. Так, он применялся для борьбы с вредителями растений⁶⁵, для борьбы с грызунами⁶⁶, для получения на поверхности металлов слоя фосфидов, стойкого против механического, термического и химического воздействий, для получения фосфидов редких металлов, имеющих применение в полупроводниковой технике, для получения фосфористых бронз, применяемых в машиностроении⁶⁶. В настоящее время фосфин привлекает к себе большое внимание в связи с перспективами его применения. Так, оказалось, что фосфор, получаемый термическим разложением его гидридов⁶⁷, отличается высокой чистотой и может применяться как полупроводник. Отмечалась также возможность применения его в военном деле^{67a}.

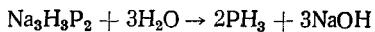
Широкие перспективы открываются в связи с применением фосфина для синтеза фосфорорганических соединений, в частности, для получения тетракис(оксиметил)фосфонийхлорида — полупродукта в производстве огнестойких полимеров^{22, 24, 25}, для получения экстрагентов редких металлов, пластификаторов пластмасс^{19, 20} и т. д.

5. Способы получения фосфина

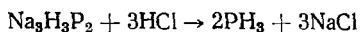
Поскольку сведения о фосфине по сравнению с другими гидридами фосфора весьма разнообразны, способы его получения рассматриваются отдельно.

a. Из фосфидов металлов

Фосфин может быть получен действием воды или разбавленной кислоты на фосфиды щелочных и щелочноземельных металлов. Гюго⁶⁸, например, получал фосфин действием воды или разбавленных кислот на тригидрофосфид натрия:

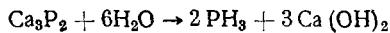


или



либо нагреванием этого вещества до 100° при уменьшенном давлении. По мере повышения температуры получается больше водорода и меньше фосфина.

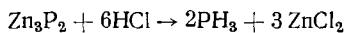
Ряд авторов рекомендует получать фосфин действием воды или разбавленной кислоты на фосфид кальция^{35-38, 69}. Муассан⁷⁰ впервые получил фосфин из фосфida кальция и воды:



Как уже отмечалось, в качестве побочного продукта в данном процессе образуется дифосфин.

Газ, полученный действием воды на технический фосфид кальция, содержит значительные количества (до 30%) дифосфина и водорода. Фосфин можно получать действием воды и соляной кислоты на специально приготовленную смесь фосфидов кальция и алюминия, на фосфиды железа, магния, алюминия⁷¹.

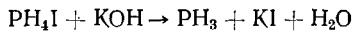
Реакция фосфida алюминия^{49, 50} с водой протекает с выделением большого количества тепла и весьма трудно контролируется. Как показали Кузнецов и сотр.^{72, 73}, фосфин может быть получен разложением водой фосфida алюминия, находящегося во взвешенном состоянии в инертной жидкости; указывается, что процесс разложения фосфida алюминия, сuspendedированного в органических растворителях (метанол, этиловый спирт, ацетон и т. д.), протекает относительно спокойно и легче контролируется. Хорошо изучена реакция разложения фосфida цинка разбавленными кислотами (HCl, H₂SO₄):



Эта реакция наиболее часто используется для получения фосфина³. Рассмотренные способы получения фосфина обладают известными недостатками⁷⁴⁻⁷⁸: загрязненность газа, дороговизна, образование отходов — отработанных растворов и шлама.

б. Из других соединений фосфора

Гофман⁴¹ пытался получить чистый фосфин разложением иодистого фосфония водой или раствором едкого калия, но оказалось, что этот газ содержит также дифосфин и может самовоспламеняться на воздухе:



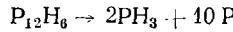
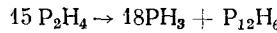
Берцелиус и Люпке⁷⁹⁻⁸¹ получали газ восстановлением фосфита или смеси фосфита с гипофосфитом с помощью железа или цинка.

В американском патенте⁸² указывается, что при нагревании фосфитов и гипофосфитов до 300—400° фосфин получается с выходом соответственно 18 и 46%. Торие и Таттон⁸³ получали фосфин действием разбавленной соляной кислоты на амид фосфористой кислоты.

Фосфин может быть получен нагреванием низших кислородных кислот фосфора, например, фосфорноватистой и фосфористой⁴⁵⁻⁴⁶:



однако в этих реакциях полезно используется только 50 и 25% фосфора, соответственно. Сообщалось, что PH_3 получается при действии на низшие кислоты фосфора атомарного водорода⁸⁴, в том числе при катодном восстановлении⁸⁵, при термическом разложении низших гидридов фосфора⁸⁶, особенно при пониженном давлении, например:



а также при кислом и щелочном гидролизе сульфидов фосфора (выход 3—5%)².

Гутман⁸⁷ сообщил, что при восстановлении галогенидов фосфора в газовой фазе в газоразрядной трубке водородом наряду с красным фосфором образуется фосфористый водород.

Паддок, Виберг и Мюллер-Шидмайер^{14, 56, 88, 89} изучали гидрирование галогенидов и оксигалогенидов фосфора гидридами металлов в этиловом эфире. Эти авторы показали, что продуктом реакции наряду с фосфином может быть твердый фосфин, которому приписывается формула $(\text{PH})_x$:



Выбором условий реакцию можно направить по пути (a) или (b). Для получения PH_3 лучше применять возможно более низкую температуру. Максимальный выход PH_3 — 85% — достигнут при восстановлении PCl_3 при — 115° гидридом алюминия и при восстановлении POCl_3 при — 115° литийалюминийгидридом.

Восстановление пентагалогенидов фосфора⁸⁸ гидридами металлов при —80—100° привело к образованию эквимолярной смеси фосфина и водорода. В сообщении⁹⁰ отмечено, что фосфин (и другие гидриды элементов V группы периодической системы) можно получать при восстановлении гидридом лития галогенидов фосфора при температурах 150—250°. Гидрид лития смешивают с инертным порошком (кварц, хлорид натрия и т. п.) в атмосфере инертного газа, и в кипящий слой подают снизу из испарителя пары галогенида.

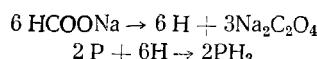
в. Из элементарного фосфора

Химические методы. Фосфин может быть получен реакцией фосфора с водородом лишь с незначительным выходом. Впервые Ретгерс⁹¹ сообщил об образовании фосфина при реакции раскаленного красного

фосфора с водородом. Долик⁹² не подтвердил эти данные. Он наблюдал образование лишь следов фосфина при температуре 400°. Применение разлагающих и гидрирующих катализаторов: активированного угля, кизельгуря, пемзы, никеля, меди, железа не оказывало влияния на результаты.

Ипатьев, Николаев и Фрост⁷⁻¹⁰ наблюдали образование фосфина при нагревании желтого фосфора с водородом в запаянной трубке при 360°; выход не превышал 2%. Лэнгмюр^{93, 94} получил фосфин взаимодействием фосфора с атомарным водородом. Атомарный водород образовывался из молекулярного нагреванием последнего в присутствии платины, палладия или вольфрама до 1100° при давлении 0,001—0,2 мм рт. ст. Запатентован процесс получения фосфина⁹⁵ при действии на фосфор водорода, активированного электрическим разрядом или радиацией высокой энергии.

Ряд методов получения фосфористого водорода основан на восстановлении желтого фосфора водородом в момент выделения. Одной из первых работ в этом направлении явились опыты Вурнасона⁹⁶. Нагревая смесь формиата натрия с красным фосфором, он получил самовоспламеняющийся газ. По-видимому, в данном случае происходило взаимодействие с фосфором водорода, образующегося при разложении формиата:

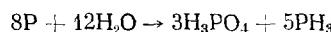


Желтый фосфор восстанавливается водородом, выделяющимся при действии цинка на концентрированный раствор щелочи. Реакция начинается при температуре выше 60°. Бреслер⁹⁷ получил фосфин, прибавляя желтый фосфор к разбавленной серной кислоте. Витали⁹⁸ установил, что присутствие в кислоте хлорной ртути замедляет образование фосфина.

Дэви и Дюсар^{84, 99} считают, что таким методом могут быть получены лишь следы фосфина, а Дюма¹⁰⁰ отрицает возможность образования фосфина в данной реакции. Оппенгейм¹⁰¹ получил PH₃ нагреванием до 600° красного фосфора с концентрированной соляной кислотой в запаянной трубке; в случае использования иодистоводородной кислоты тот же эффект достигается при нагревании до 160°. Оппенгейм нагревал при 200° в запаянной трубке фосфор с ледяной фосфорной кислотой, причем образовывалась гипофосфористая кислота, которая затем переходила в фосфин и фосфорную кислоту. Вейль¹⁰² получил газ при действии на красный фосфор перекиси водорода. Указывалось¹⁰³, что фосфин получается при действии на желтый фосфор амиака и амида натрия, а также смеси серной и фосфорной кислот.

Пальмер¹⁰⁴⁻¹⁰⁷ предложил получать фосфин действием на желтый фосфор амальгамы цинка и кадмия в кислом растворе. Выход PH₃ достигает 90%, аппаратура и технология весьма сложны, кроме того, требуется установка для получения амальгамы.

Значительно позднее в патентах указывалось¹⁰⁸⁻¹¹⁰, что фосфин можно получить нагреванием белого фосфора с парами воды в присутствии P₂O₅:



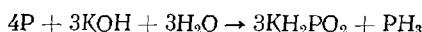
Содержание фосфина в газах достигает 94—99 об. %, выход 62,5 %. Кроме фосфина, образуются конденсированные фосфаты. Для успешного проведения реакции рекомендуется использование тонкоизмельченного красного фосфора, содержащего до 4% белого. Из-за высокой агрессивности среды процесс ведется в графитовом или кварцевом реак-

торах. В случае отсутствия P_2O_5 взаимодействие фосфора с водой возможно лишь под давлением 50 атм и в присутствии катализаторов^{111—112}.

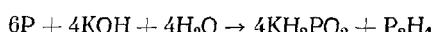
Известно¹¹³, что фосфин получается в небольших количествах при получении элементарного желтого фосфора в промышленности путем термического восстановления фосфоритов в электропечах, вследствие частичного восстановления элементарного фосфора. Содержание фосфина в топочных газах составляет 1 об. %.

Впервые фосфин получил Женембр¹¹⁴ в 1783 г. и независимо от него Кирвон¹¹⁵ в 1789 г. кипячением концентрированного раствора едкого кали с желтым фосфором. Розе^{45—46}, детально изучивший эту реакцию, нашел, что газ выделяется уже при 15°. Фосфин, полученный этим методом, содержит значительное количество дифосфина.

Основная реакция может быть выражена уравнением:



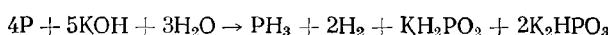
побочная реакция:



Образующийся дифосфин частично разлагается с образованием твердого гидрида фосфора:



Наряду с фосфином получается значительное количество водорода. По данным Дюма⁹⁹ и Гофмана⁴¹, трудно получить газ с содержанием водорода менее 55—60 %. Реакция образования водорода протекает по уравнению:



В случае применения кальциевой щелочи содержание водорода в газе 89—90 %. В патентах^{116—118} показано, что при использовании спиртового водного раствора щелочи (спирта более 70 %) выход фосфина достигает 95 % от теории.

Фосфор гидрируется организмом *phihothion*¹¹⁹.

Все перечисленные выше способы получения фосфина из элементарного фосфора дают относительно низкие выходы фосфина, большие количества примесей. Более перспективным следует признать возможность получения фосфина электровосстановлением желтого фосфора.

Электрохимический синтез. О получении фосфористого водорода с помощью электрического тока впервые сообщил Гровэ¹²⁰ в 1863 г. Он пропускал электрический ток через влажный фосфор с целью его расплавления и наблюдал образование фосфина.

Блюменберг⁶⁵ утверждал, что фосфин можно получать подобно арсенину при катодном восстановлении солей и окислов фосфора. Однако это утверждение до сих пор не подтвердилось. Затем во французском патенте¹⁰⁵ указывалось, что при получении фосфорноватистой кислоты анодным окислением желтого фосфора (или сплавов фосфора, например, феррофосфора) на катоде наблюдается образование фосфина, вероятно, при восстановлении фосфорноватистой кислоты. О том же сообщил Баудлер⁸⁵, но условия процесса не привел. Несколько позже появились патенты ФРГ, Англии и США^{74, 121, 122}, в которых предлагается способ получения фосфина, основанный на катодном восстановлении желтого фосфора в водных растворах солей и кислот на металлах, обладающих высоким водородным перенапряжением, например, свинце, цинке, ртути и т. д. В качестве католита употреблялись водные растворы соляной, серной, фосфорной, уксусной кислот и их солей. Для предотвращения

ТАБЛИЦА 3

Влияние условий электролиза на выход фосфина

Материал катода	Материал анода	Материал диафрагмы	Электролит	Сила тока, а	Плотность тока, а/м ²	Напряжение, в	Выход фосфина, %	Продолжительность опыта	т° С	Скорость газа, м/мин	Примечание	Ссылки на литературу
Сплав Вуда	графит	пористое стекло	нас. р-р NaCl	1	220	18	50	—	80	8	В католите образуется 5% гипофосфита натрия	74
Сплав Вуда	графит	то же	40%-ный р-р H_3PO_4	1	—	7	92,5	—	85	7,3		126
Pb	Pb, Pt, PbO ₂	керамика, стекло, смола	то же	0,5	60—200	2,9—3,4	80—90	1 день	75—85		Предэлектролиз, добавка соли висмута	73, 121, 122, 75, 76
Pb	Pt	керамика	18%-ный р-р H_3PO_4	3	—	18,7	60	—	85	17,9		124
Pb	PtO ₂	смола	этанол с фосфором	0,2—1	—	13—46	42,5	—	65			123
Pb	графит	алунд, покрытый стеклотканью	6—10% HCl 0,05% Pb	—	—	4	70—85	—	50		В католите подается 40—50% катодного газа	131
Pb	графит	фарфор	6% HCl 0,05% Pb	—	258	—	90—95	—	85		Катод имеет ребра 1,59×1,59, глубиной 3,18 мм	132
Сплав Pb—Bi или Sn—Bi	Pt, Sn	керамика	40%-ный р-р H_3PO_4	0,5	260	0,9	90	6 дней	74		Попеременная замена платинового анода на оловянный	75
Сплав Ni(77%) Cu (4,8) Gr (1,5%) Fe (14,9%)	Pt	керамика	то же	0,5	—	2—3	85	16 час.	95		Добавлено 4 мл 10%-ного р-ра ацетата свинца	75
Hg	Fe, Pt, Pb, графит	стекло алунд	18—40%-ный р-р H_3PO_4	0,5—5	—	6—10	80—95	30 час.	69—90		Добавляется кадмий в католит	73, 121, 122, 77, 125, 126
Hg	графит	отсутств.	40%-ный р-р H_3PO_4	3	—	10	70	—	85			127
Zn	Fe	стекло	4M р-р H_3PO_4	—	80—300	—	83,1	—	—			73, 121, 122

окисления фосфора и продуктов его восстановления катодное пространство отделялось от анодного диафрагмой. Поскольку растворимость фосфора в водных растворах очень мала, применялось механическое (или магнитное) перемешивание для эмульгирования фосфора в растворе. При этом фосфор в расплавленном виде, как утверждают Прайс и Гордон^{74, 121, 122}, поднимается по катоду вертикально, как жидкость по фитилю («эффект фитиля»), смачивая его по всей поверхности. В качестве анодных материалов использовались платина, свинец, двуокись свинца, сплав свинца с мышьяком, графит, нержавеющая сталь. Максимальный выход фосфина наблюдался в растворе ортофосфорной кислоты (4M) на катодах из ртути и цинка и составлял 87%.

В патентах^{121, 122} отмечается, что выход фосфина со временем падает, и для улучшения выхода рекомендуется добавление в католит солей некоторых металлов (свинца, бария, кальция, цинка и т. д.). Температуру поддерживают выше температуры плавления фосфора (+44°) и ниже температуры кипения раствора (ниже 110°), а плотность тока в пределах 150—400 a/m^2 . Оптимальных условий авторы не описывают.

За последнее время появилось большое количество патентов^{75—78, 123—132}, в которых описываются различные варианты электрохимического способа получения фосфина и его дальнейшее развитие.

Условия ведения процессов и выходы фосфина приведены в таблице 3.

Из табл. 3 видно, что чаще всего в качестве электролита используются сравнительно концентрированные водные растворы кислот, преимущественно фосфорной кислоты. Только в одном случае описано использование водного раствора хлорида натрия⁷⁴, при этом отмечается образование наряду с фосфином гипофосфита натрия.

Электролиз во всех случаях ведется при повышенных температурах (50 до 120°). Обычно указываются сравнительно низкие плотности тока в пределах 50—300 a/m^2 . В качестве конструкционных материалов для изготовления электролизеров используются керамика, tantal, титан, каучук и полиэтилен. Судя по описаниям более поздних патентов^{129—132}, электрохимическое получение фосфина встретило значительные трудности при попытках осуществления непрерывного процесса. Из них, по-видимому, наиболее серьезными являются следующие: быстрая потеря восстановительной активности катода; налипание фосфора на поверхность катода, приводящее к повышению напряжения на электролизере; загрязнение электролита и забивка пор диафрагмы. Описанные в патентах усовершенствования процесса имеют своей целью устранение перечисленных явлений.

Для стабилизации активности электрода предлагается добавление в электролит солей висмута, кадмия и ртути, что позволяет повысить выход фосфина до 90—92%. В патенте⁷⁵ электролиз рекомендуется вести в присутствии ионов свинца, для генерации которых платиновый анод периодически заменяется свинцовым. Это видоизменение позволяет получить стабильный выход фосфина $\sim 85\%$.

Во всех приведенных примерах отмечается, что при длительной работе на катоде отлагаются рыхлые губчатые осадки, которые повышают электросопротивление электролизера и, частично осыпаясь, загрязняют присутствующий в растворе фосфор. Описана специальная конструкция электролизера⁷⁸, в котором катод располагается выше анода. В этом случае, по утверждению авторов патента⁷⁸, осадки образуются на верхней стороне электрода и не препятствуют прохождению тока. Описано специальное устройство, с помощью которого возможно непрерывное удаление части католита и фосфора с целью их очистки от загрязнений. Наконец, рекомендуется особая форма катода. Катод должен иметь ребра,

выступы и канавки. Каким образом катод такой формы препятствует образованию рыхлых отложений, из данных патента не ясно.

Для достижения наилучшего контакта электрода с фосфором катод должен либо касаться слоя расплавленного фосфора, находящегося на дне электролизера, либо фосфор должен дозироваться таким образом, чтобы толщина его на катоде не превышала 0,7 мм.

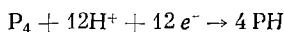
В целях устранения залипания пор диафрагмы последнюю рекомендуется покрывать слоем полиэтилена или другим материалом, который не смачивается фосфором¹²⁹⁻¹³⁰: стекловолокном, пластмассой, графитом и т. п. В патенте⁷⁷ предлагается поддерживать уровень анонита выше уровня католита, тогда гидростатическое давление будет предотвращать налипание фосфора на диафрагму.

Одним из приемов уменьшения налипания фосфора является введение в электролит углеводородов, водорода или катодного газа, содержащего водород¹³¹. Эти вещества, растворяясь в фосфоре, уменьшают его вязкость и, следовательно, возможность налипания на диафрагму и к стенкам электролизера. Описано¹²³ заслуживающее внимания применение смешанного с органическими растворителями католита с различными соотношениями водный электролит: растворитель. Утверждается, что в этом случае катодный газ не содержит других гидридов фосфора, кроме РН₃.

В патентах¹²⁵⁻¹²⁸ предлагаются различные способы улучшения конструкции электролизера, например, с использованием угольного катода отпадает надобность в диафрагме. Однако, несмотря на указанные усовершенствования, вероятно, пока еще не найдено оптимальных условий электросинтеза фосфина.

Недавно проведены исследования⁵⁷⁻¹³³ с целью определения благоприятных условий для электрохимического получения фосфина в водных растворах. Установлено, что оптимальными условиями являются: плотность тока порядка 1800—2000 а/м², температура 75—85°, применение в качестве катода цинка в растворах 40%-ной фосфорной кислоты. В этих условиях выход фосфина по току (и по загруженному фосфору) достигает 65%. При этом отпадает необходимость, в противоположность данным патентов^{74-78, 121-132}, в применении специальных устройств для циркуляции и очистки католита и фосфора, в покрытии диафрагмы и т. п.

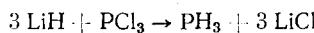
Механизм электровосстановления фосфора достаточно подробно исследован для случая ртутного катода¹³⁴⁻¹³⁵. Установлено, что фосфор в водно-этанольных растворах восстанавливается по электронному механизму с присоединением 12 электронов на молекулу:



В апротонных средах процесс протекает путем присоединения двух электронов с образованием аниона и последующей протонизацией его¹³⁶. Изучением восстановления на висящей ртутной капле показано¹³⁵ промежуточное образование хемосорбированного комплекса Р₄Hg_x, и в этом отношении процесс электровосстановления фосфора аналогичен восстановлению серы. На свинцовом катоде процесс электровосстановления фосфора осложняется образованием промежуточного гидрида фосфора⁵⁷.

Недавно описан процесс получения фосфина и других летучих гидридов (кремния, бора и т. д.)^{67, 137-139}. Сущность процесса заключается в том, что при электролизе расплавленного хлорида лития на катоде выделяется литий, который реагирует с подаваемым в катодное пространство водородом, образуя гидрид лития; последний поступает в отдельную

камеру, где взаимодействует с хлоридом фосфора:



Процесс ведут при температуре, при которой образующийся фосфин термически устойчив. Выделяющийся на аноде хлор используется для получения новых порций хлорида фосфора. Конструкция электролизера предусматривает исключение контакта хлорида со щелочным металлом во избежание образования свободного фосфора.

Разработана конструкция ячейки для периодической и непрерывной работы. Анодное и катодное пространства отделяют либо механически, либо создают в середине зону «замороженного плава». Анод и катод графитовые. Этот способ может рассматриваться как метод непрямого электрохимического получения фосфина.

* * *

Из вышеизложенного следует, что фосфин уже нашел практическое применение, и область его использования все более расширяется. В связи с этим большое значение приобретает разработка рациональных методов получения фосфина в промышленном масштабе.

Сопоставляя различные методы получения фосфина, можно видеть, что единственным путем, который до настоящего времени нашел практическое использование, несмотря на его недостатки, является разложение фосфидов металлов. Получение фосфина реакцией фосфора с водяным паром хотя и испытывается в условиях опытного производства¹⁴¹, вряд ли может оказаться экономически оправданным вследствие значительного расхода фосфора на образование фосфорных кислот.

Наиболее перспективным методом является электрохимический, но на пути его использования встречаются определенные трудности, которые, судя по литературным данным, не нашли своего решения.

Химия других гидридов фосфора пока еще практически не изучена и, вероятно, уже назрела необходимость в проведении систематических исследовательских работ в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Mellor, Compr. treat. Inorg. Theor. Chem., London, т. VIII, стр. 802—806, 1931.
2. Дж. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962, стр. 146—155, 166—168, 172, 175.
3. Gmelins, Handb. anorg. Chemie, 8-е изд., Фосфор, ч. С, стр. 11—14, 1965.
4. P. Roouen, K. Hill, Naturwiss., **24**, 108 (1936).
5. P. Roouen, K. Hill, Ztschr. anorg. allg. Chem., **229**, 369 (1936).
6. Краткий справочник химика, «Химия», М.—Л., 1961, стр. 321.
7. V. N. Ипатиев, W. Nikolaieff, Ber., **59B**, 595 (1926).
8. V. N. Ипатиев, W. Nikolaieff, Там же, **63B**, 1104 (1930).
9. В. Н. Ильин, В. Николаев, ЖРХО, **58**, 564, 586, 692 (1926).
10. А. В. Фрост, ЖРХО, **62**, 2235 (1930).
11. Н. Н. Семенов, Усп. химии, **5**, 322 (1936).
12. H. J. van de Stadt, Ztschr. Phys. Chem., **12**, 322 (1893).
13. М. С. Малиновский, П. И. Богатков, Сб. Научн. работы хим. лабор. Горьк. научно-исслед. ин-та гигиены труда. 1957, стр. 33.
14. E. Wiberg, G. Müller-Schiedmayer, Ztschr. anorg. allg. Chem., **308**, 352 (1961).
15. Г. В. Самсонов, Л. Л. Верейкина, Фосфиры, Изд. АН УССР, Киев, 1961.
16. W. Hieber, E. Winter, Chem. Ber., **97**, 1037 (1964).
17. M. Grayson, Chem. Eng. News, **40**, 49 (1962).
18. M. Demaree, Chim. e. Ind., **87** 87 (1962).
19. S. Buckler, V. Wystrach, J. Am. Chem. Soc., **83**, 168 (1961).
20. Ам. пат. 3005029 (1961), РЖХим, 1962, 24Л96П.

21. J. Ногас, Chem. listy, **55**, 1278 (1961).
22. К. А. Петров, В. А. Пашина, Усп. химии, **37**, 1218 (1968).
23. А. Hofmann, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1684 (1921).
24. N. L. Paddock, Chem. a. Ind., **29**, 900 (1965).
25. W. Reeves, F. Flinn, J. Guthrie, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3923 (1955).
26. Х. Р. Равер, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, ЖХХ, **32**, 588 (1962).
27. Е. И. Гринштейн, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, ДАН, **139**, 1359 (1961).
28. И. Л. Кнунианц, Р. Н. Стерлин, ДАН, **56**, 47 (1947).
29. Б. А. Арбузов, Г. М. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 299.
30. Б. А. Арбузов, Г. М. Виноградова, ДАН, **127**, 6 (1959).
31. M. Rauhut, H. Currier, A. Semsel, V. Wystrach, J. Org. Chem., **26**, 5138 (1961).
32. Пат. США 2584112 (1950); С. А. **46**, 9580 (1952).
33. E. Evers, E. Street, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5726 (1956).
34. E. Street, E. Evers, D. Gardner, Там же, **80**, 1819 (1958).
35. M. Baudler, L. Schmidt, Ztschr. anorg. allg. Chem., **289**, 219 (1957).
36. L. Gattermann, W. Hausknecht, Ber., **23**, 1174 (1890).
37. P. Thenard, Ann. chim. Phys., **14**, 5 (1845).
38. P. Thenard, C. r., **18**, 652 (1844); **19**, 313 (1844).
39. U. J. Leverrier, Ann. chim. Phys., **60**, 174 (1835); цит. по ¹.
40. V. J. Leverrier, Там же, **65**, 257 (1837); цит. по ¹.
41. A. W. Hofmann, Ber., **4**, 200 (1871); **3**, 360 (1870).
42. P. Royen, C. Kocktäschel, W. Mosch, Angew. Chem., **76**, 860 (1964).
43. P. Royen, C. Kocktäschel, W. Mosch, Ztschr. anorg. allg. Chem., **340**, 290 (1966).
44. T. P. Fehlner, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2613 (1966).
45. H. Rose, Pogg. Ann., **6**, 191 (1826); цит. по ¹.
46. H. Rose, Там же, **14**, 183 (1828); цит. по ¹.
47. R. Schenk, Ber., **37**, 915 (1904).
48. P. Jolibois, C. r., **147**, 801 (1908).
49. E. Montignie, Bull. Soc. Chim. France, **8**, 541 (1941).
50. W. White, A. Buchey, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1666 (1944).
51. F. Rüdorff, Ber., **23**, 1174 (1890).
52. A. Besson, C. r., **109**, 644 (1889).
53. A. Stock, Ber., **53**, 837 (1920).
54. A. Stock, W. Böttcher, W. Lenger, Ber., **42**, 2850 (1909).
55. L. Hackspiel, C. r., **156**, 1466 (1913).
56. E. Wiberg, G. Müller-Schiedmayer, Chem. Ber., **92**, 2772 (1959).
57. Н. Я. Шандринов, А. П. Томилов, Электрохимия, **4**, 237 (1968).
58. G. Ter-Gazarian, J. Chim. Phys., **7**, 337 (1909).
59. M. Trautz, W. Gabler, Ztschr. anorg. allg. Chem., **180**, 321 (1929).
60. T. Graham, Phil. Mag., (3), **5**, 401 (1834); цит. по ¹.
61. Trans. Roy. Soc. Edinb., **13**, 88 (1835); цит. по ¹.
62. F. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **34**, 911 (1912).
63. D. Amato, Gazz. chim. ital., **14**, 58 (1884).
64. Пат. ФРГ 923006 (1955); РЖХим, **1956**, 75538п.
65. Пат. США 1375819 (1919); С. А. **15**, 2589 (1921).
66. G. Laue, Nachricht. Deutsch. Pflanzenschutz., Neue Folge, (33), **7**, 148 (1953).
67. W. Sundermeier, L. Litz, Chem.-Ing.-Techn., **37**, 14 (1965).
- 67а. К. Лос, Синтетические яды, ИЛ, М., 1963, стр. 144.
68. С. Нигот, C. r., **126**, 1719 (1848); цит. по ¹.
69. M. Baudler, H. Ständke, J. Dobbers, Ztschr. anorg. allg. chem., **353**, 192 (1967).
70. Н. Moissan, C. r., **128**, 787 (1899); цит. по ¹.
71. C. Matignon, R. Траппой, Там же, **148**, 167 (1909).
72. Е. В. Кузнецов, Ц. Л. Ройтбурд, Р. К. Валетдинов, Сб. Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, 1962, стр. 329.
73. Е. В. Кузнецов, Ц. Я. Ройтбурд, Р. К. Валетдинов, Авт. свид. СССР 125551 (1959); Бюлл. изобр. 1960, № 2, 12.
74. Пат. США 3109787 (1963); С. А. **60**, 2552 (1964).
75. Пат. США 3109785 (1963); С. А. **60**, 2552 (1964).
76. Пат. США 3109786 (1963); С. А. **60**, 2552 (1964).
77. Пат. США 3109788 (1963); С. А. **60**, 2552 (1964).
78. Пат. США 3109789 (1963); С. А. **60**, 2552 (1964).
79. J. Berzelius, Ann. chim. Phys., **151**, 217 (1816); цит. по ¹.
80. J. Berzelius, Там же, **10**, 278 (1819); цит. по ¹.
81. R. Lüpke, Ztschr. Chem. Unterr., **3**, 281 (1890).
82. Пат. США 3116109 (1963); РЖХим., **1962**, 14Л1261п.

83. T. E. Thorpe, A. Tutton, J. Chem. Soc., **59**, 1019 (1891).
84. L. Dusart, C. r., **43**, 1126 (1856); цит. по ¹.
85. M. Baudler, D. Schellenberg, Ztschr. anorg. allg. Chem., **340**, 113 (1965).
86. Д. Херд. Введение в химию гидридов, ИЛ, М., 1955, стр. 133—134.
87. V. Gutmann, Monatsch., **86**, 98 (1955).
88. E. Wiberg, K. Mödritzer, Ztschr. Naturforsch., **11b**, 747 (1956).
89. N. L. Paddock, Nature, **167**, 1070 (1951).
90. Neth. Appl. 6504634 (1966); C. A. **64**, 13803e (1966).
91. J. Rötgers, Ztschr. anorg. allg. chem., **7**, 265 (1894).
92. R. Dolique, Bull. Soc. Chim. France, **53**, 603 (1933).
93. L. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **34**, 1310 (1912).
94. L. Langmuir, Там же, **34**, 9 (1912).
95. Франц. пат. 1288869 (1962); РЖХим, **1963**, 12Л76П.
96. A. C. Vourinas, C. r., **150**, 464 (1910).
97. J. Brössler, Ber., **14**, 1757 (1881).
98. D. Vitali, Boll. chim. Farm., **44**, 49 (1905).
99. H. Davy, Phil. Trans., **102**, 405 (1812); цит. по ¹.
100. J. B. A. Dumas, Ann. chim. Phys., **31**, 113 (1826); цит. по ¹.
101. A. Oppenheim, Bull. Soc. chim. France, **1**, 163 (1864).
102. T. Weyl, Ber., **39**, 1307 (1906).
103. F. Wöhler, Lieb. Ann., **45**, 249 (1843); цит. по ¹.
104. Англ. пат. 943281 (1963); РЖХим, **1963**, 19Л191П.
105. Пат. ФРГ 1169426 (1962); Chem. Zbl., **136**, 18—2141 (1967).
106. Франц. пат. 1310960 (1961).
107. Франц. пат. 1130548 (1957); Chem. Zbl., **131**, 1639 (1960).
108. Англ. пат. 990918 (1965); РЖХим, **1966**, 5Л127П.
109. Голл. пат. 301712 (1965); C. A. **64**, 122457 (1966).
110. Пат. ФРГ 1219911 (1963); Chem. Zbl., **138**, 2095 (1967).
111. Франц. пат. 682516 (1932); Chem. Zbl., **II**, 1265 (1930).
112. Пат. США 1916594 (1933); Chem. Zbl., **II**, 4355 (1933).
113. Н. Н. Знаменский, А. П. Шубников, Производство желтого и красного фосфора, ОНТИ, 1938 г., стр. 112.
114. Р. Генгембрег, Mem. Acad., **10**, 651 (1785); цит. по ¹.
115. R. Kirwan, Phil. Mag., **76**, 118 (1786); цит. по ¹.
116. Пат. ФРГ 1173071 (1962); Chem. Zbl., **136**, 18—2140 (1967).
117. Пат. США 2977192 (1961); РЖХим., **1962**, 7К104.
118. Франц. пат. 1316198 (1962); Chem. Zbl., **138**, 2129 (1967).
119. См. ¹, стр. 806—807.
120. W. B. Grove, J. Am. Chem. Soc., **16**, 263 (1863).
121. Пат. ФРГ 1112722 (1960); C. A. **56**, 11366 (1962).
122. Англ. пат. 889639 (1962); РЖХим., **1963**, 15Л191П.
123. Пат. США 3109790 (1963); C. A. **60**, 2552 (1964).
124. Пат. США 3109791 (1963); C. A. **60**, 2552 (1964).
125. Пат. США 3109792 (1963); C. A. **60**, 2552 (1964).
126. Пат. США 3109793 (1963); C. A. **60**, 2552 (1964).
127. Пат. США 3109794 (1963); C. A. **60**, 2552 (1964).
128. Пат. США 3109795 (1963); C. A. **60**, 2552 (1964).
129. Пат. ФРГ 1210424 (1966); C. A. **64**, 13767d (1966).
130. Англ. пат. 1042391 (1966); РЖХим, **1967**, 6Л318П.
131. Пат. ФРГ 1210425 (1966); C. A., **64**, 13767f (1966).
132. Пат. ФРГ 1210426 (1966); C. A. **64**, 12198g (1966).
133. И. М. Осадченко, А. П. Томилов, Ж. прикл. химии (в печати).
134. А. П. Томилов, И. М. Осадченко, Ж. аналит. химии, **21**, 1498 (1966).
135. А. П. Томилов, И. Н. Браго, И. М. Осадченко, Электрохимия, **4**, 1153 (1968).
136. И. Н. Браго, А. П. Томилов, Электрохимия, **4**, 697 (1968).
137. W. Sundermeier, Angew. Chem., **70**, 625 (1968).
138. Пат. США 3163590 (1964); РЖХим., **1966**, 12Л97П.
139. Пат. ФРГ 1080077 (1966); РЖХим., **1967**, 13Л248П.
140. T. Fehlner, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1819 (1966).
141. Chem. Age, **1967**, вып. 97 (1510), 19.