

УДК 546.183—325.

ФОСФОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ***Н. В. Романова и Н. В. Демиденко***

Обзор посвящен анализу литературы по синтезу, свойствам и применению фосфорноватистой кислоты и ее солей в фармацевтической практике, для поверхностной обработки металлов, в аналитической химии и пр.
Библиография — 168 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2150
II. Фосфорноватистая кислота: получение, свойства	2150
III. Гипофосфит-ион, его структура и свойства	2152
IV. Гипофосфиты щелочных и щелочноземельных металлов	2155
V. К вопросу о механизме синтеза гипофосфитов в растворе	2157
VI. Гипофосфиты и их классификация	2159
VII. Гипофосфитные комплексы металлов	2163
VIII. Восстановительные свойства гипофосфит-иона	2165
IX. Применение гипофосфитов	2167

I. ВВЕДЕНИЕ

Из трех основных кислот, содержащих один атом фосфора в молекуле,— фосфорной, фосфористой и фосфорноватистой — последняя наименее изучена и наиболее трудно с хорошим выходом синтезируется, мало исследованы и ее соли (гипофосфиты).

Гипофосфиты привлекают большое внимание исследователей не только из-за их широкого применения как восстановителей, но и в связи с возможностью их использования для получения различных полимерных материалов.

Ниже представлены сведения о синтезе фосфорноватистой кислоты и гипофосфитов различных металлов, их строении и свойствах, условиях комплексообразования в водных и неводных средах.

II. ФОСФОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА

Чистая фосфорноватистая кислота $\text{H}(\text{O}_2\text{PH}_2)$ представляет собой белые кристаллы, плавящиеся при $26,5^\circ$; разлагается при температуре выше 50° . Теплота плавления кислоты составляет $2,4 \text{ ккал/моль}^{1-4}$, теплота растворения кристаллической кислоты в воде около $-0,18 \text{ ккал/моль}$.

Интересным лабораторным методом получения $\text{H}(\text{O}_2\text{PH}_2)$ является окисление фосфина PH_3 в водной суспензии иода⁵. Фосфин, полученный при взаимодействии фосфида кальция и разбавленной соляной кислоты, пропускают в колбу, содержащую перемешиваемую суспензию иода, до обесцвечивания раствора. При пониженном давлении (40 мм рт. ст.) удаляют иодистый водород и воду, после чего остается чистая $\text{H}(\text{O}_2\text{PH}_2)$. Последняя образуется также при медленном окислении белого фосфора в присутствии воды, однако выход ее незначителен. При окислении белого фосфора пропусканием над ним влажного воздуха лишь 10—12% взятого фосфора превращается в $\text{H}(\text{O}_2\text{PH}_2)$ ⁶.

Фосфорноватистая кислота получается при разложении водой фосфидов щелочноземельных металлов. Можно получить кислоту, если обра-

ботать водный раствор гипофосфита кальция эквивалентным количеством H_2SO_4 . Описана методика ⁷ очистки фосфорноватистой кислоты перекристаллизацией имеющейся в продаже 50%-ной $H(O_2PH_2)$. Чистую кислоту можно получить превращением технического гипофосфита натрия в фосфорноватистую кислоту путем ионного обмена ⁸.

Фосфорноватистая кислота является сильной одноосновной кислотой. Константа диссоциации, по данным Кольтгофа ⁹⁻¹³, составляет $8,0 \cdot 10^{-2}$. Одноосновность фосфорноватистой кислоты свидетельствует о том, что в данной структуре фосфор имеет координационное число четыре.

При изучении кинетики окисления фосфорноватистой кислоты галогенами (бромом и хлором — Гриффит и Мак-Кьюэн; иодом — Гриффит, Мак-Кьюэн и Тейлор) ¹⁴⁻¹⁹ было найдено, что стадией, определяющей скорость окисления, является превращение неактивной формы фосфорноватистой кислоты $(H_3PO_2)_I$ в активную форму $(H_3PO_2)_{II}$. Высказано предположение, что форма $(H_3PO_2)_I$ таутомерная, в которой два атома водорода присоединены к фосфору, а $(H_3PO_2)_{II}$ содержит две гидроксильные группы при фосфоре. Следует отметить, что в одинаковых условиях реакция с хлором протекает быстрее реакции с бромом, а реакция с иодом имеет наименьшую скорость.

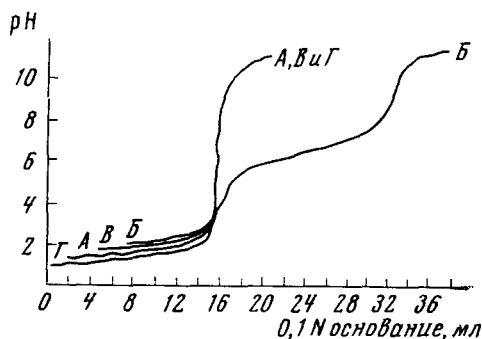


Рис. 1. Кривые pH титрования: А — фосфорноватистой кислоты; Б — фосфористой кислоты; В — пиррофосфористой кислоты; Г — хлористоводородной кислоты. Значения pH установлены по стандартным буферным растворам

ТАБЛИЦА 1
Константы диссоциации различных кислот фосфора при 20—25° ²²

Кислота	Формула	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
Фосфорноватистая	$H^+ + H_2PO_2^-$	1,1	—	—	—
Фосфористая	$2H^+ + HPO_3^{2-}$	1,3	6,7	—	—
Моноэтилфосфит	$H^+ + (RO)HPO_2^-$	0,8	—	—	—
Метанфосфоная	$2H^+ + RPO_3^{2-}$	2,3	7,9	—	—
Пропанфосфоная	$2H^+ + RPO_3^{2-}$	2,4	8,2	—	—
Фосфорная	$3H^+ + PO_4^{3-}$	2,1	7,1	12,3	—
Фосфорноватая	$4H^+ + ^-O_3PPO_3^{2-}$	(2,0)	(2,6)	7,2	10,0
Пиррофосфорная	$4H^+ + ^-O_3PORO_3^{2-}$	1,0	2,0	6,6	9,6

На рис. 1 представлены кривые титрования фосфорноватистой кислоты и некоторых других низших кислот фосфора. Константа диссоциации $H(O_2PH_2)$ сопоставлена с $K_{дис.}$ других кислот, и показано, что эти величины соответствуют вычисленным ^{20, 21}.

В табл. 1 приведены константы диссоциации ряда кислот фосфора.

III. ГИПОФОСФИТ-ИОН, ЕГО СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Структура гипофосфит-иона изучена рентгенографическим методом на гипофосфите аммония^{23, 24}. Этот анион имеет вид искаженного тетраэдра, два угла которого заняты атомами кислорода, а в двух других находятся атомы водорода, причем фосфор расположен в центре тетраэдра. Показано, что расстояние P—O составляет 1,51 Å, расстояние P—H ~ 1,5 Å, углы O—P—O и H—P—H равны соответственно 120 и 92°.

Аналогично рентгенографическим методом изучали^{25, 26} структуру гексагидратов гипофосфитов магния, никеля и кобальта. Установлено, что в магниевой соли анион H_2PO_2^- имеет структуру, близкую к тетраэдрической с расстоянием P—O 1,52 Å и углом O—P—O 109°. Найденные расстояния P—O соответствуют приблизительно 0,6π-связи на одну σ-связь — величина, эквивалентная 1,2π-связи на один атом фосфора.

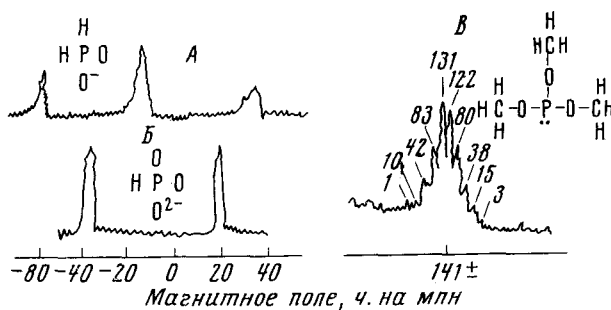


Рис. 2. Спектр ядерного магнитного резонанса фосфора в гипофосфит- и фосфит-анионах и триметилфосфите. А — фосфорноватистая кислота; Б — фосфористая кислота; В — триметилфосфит

Спектр ЯМР^{27—30} фосфора в растворах гипофосфитов показывает спин-спиновое расщепление 1—2—1 с расстоянием между отдельными резонансными пиками 0,33 гаусс, что показано на рис. 2. Аналогично, спектр водорода имеет два пика, соответствующие спин-спиновому расщеплению 1—1. Это значит, что два атома водорода (ядерный спин-1/2) ковалентно связаны с атомом фосфора (ядерный спин-1/2), поэтому, если и происходит их взаимный обмен или обмен с водой, то эти процессы протекают довольно медленно (период полуобмена порядка нескольких минут). В соответствии с приведенными данными, приблизительно 95% или более свободной кислоты или ее солей находятся в форме, у которой с фосфором непосредственно связано четыре атома.

Гипофосфит-ион обладает спектром с тремя пиками, относительная интенсивность которых 1 : 2 : 1. Фосфит-анион имеет в спектре два равновеликих пика; триметилфосфит обнаруживает девять пиков с теоретическими относительными интенсивностями 1 : 9 : 36 : 84 : 126 : 84 : 36 : 9 : 1. Мультиплетная структура спектров ЯМР обусловлена непрямым спин-спиновым расщеплением ковалентно-связанных атомов водорода.

Кроме того, были изучены спектры комбинационного рассеяния фосфорноватистой кислоты и некоторых ее солей^{31—37}. Эти исследования показали, что гипофосфит-ион имеет C_{2v} -симметрию, которую следует приписать тетраэдрическому аниону H_2PO_2^- .

Несмотря на то, что кислота и ее соли со щелочными и щелочноземельными металлами имеют четырехкоординированный фосфор, из-за равновесия таутомерных форм можно сдвинуть равновесие в сторону

формы с трехкоординированным фосфором. Это осуществимо в условиях, когда акцептор электронов (но не ион водорода) может принять участие в использовании свободной пары электронов трехкоординированного атома фосфора. Возможно, что подобные условия имеются в продуктах присоединения или двойных солях гипофосфита двухвалентного олова с бромидом или иодидом двухвалентного олова³⁸.

Обстоятельно изучена кинетика изотопного обмена гипофосфитов с водой и гипофосфитов с другими солями кислородных кислот фосфора. В ранних исследованиях^{39, 40} указывали, что два атома водорода, непосредственно присоединенные к атому фосфора гипофосфит-аниона, не способны к обмену с атомами водорода воды. Однако в результате последних исследований^{41, 42} установлено, что подобный процесс протекает, хотя и медленно, но с измеримой скоростью. Скорость, с которой замещается один атом водорода гипофосфит-аниона (связанный непосредственно с фосфором), выражается следующим уравнением, в котором числовые константы отнесены к 30,0°:

$$R = 3,33 [H^+] \cdot [H_2PO_2^-] + 2,9 [H_3PO_2]^2,$$

где R выражена в л/моль·час. Этот обмен, как полагают, определяется описанным выше переходом таутомерной формы гипофосфит-иона в ион с трехкоординированным фосфором.

Исследован⁴³ также процесс обмена кислорода между гипофосфит-ионом и водой, в которой он был растворен. Показано, что период полуобмена кислорода в случае кислоты при 40 и 100° составляет соответственно 70 час и <0,2 час. Для натриевой соли скорость обмена кислорода настолько мала, что даже при 100° его нельзя обнаружить. Эти данные следует сопоставить с результатами, полученными теми же авторами при изучении обмена атомов водорода^{41, 42}. Для $H(O_2PH_2)$ при 25° период полуобмена водорода составляет 16 мин, а для $Na(O_2PH_2)$ при 100° это время равно 21 час. Возможно, что меньшая скорость кислородного обмена для натриевой соли по сравнению с кислотой является следствием наличия водородной связи между ОН-группами кислоты и воды. Это объяснение близко к предложенной Гротгусом теории электропроводности⁴⁴, в соответствии с которой атомы водорода, присоединенные непосредственно к фосфору, образуют более слабые водородные связи с водой, нежели атомы водорода ОН-группы.

Показано⁴⁵⁻⁴⁷, что атомы фосфора гипофосфит-иона не обмениваются с фосфитами и фосфатами ни в кислых, ни в нейтральных растворах. Интересно отметить, что обмен фосфором между фосфорноватистой и фосфорной кислотами не протекает в присутствии иода или иодидов, хотя реакция окисления фосфорноватистой кислоты в фосфористую кислоту иодом могла бы обусловить обмен фосфора со скоростью, сравнимой со скоростью окислительно-восстановительной реакции. В случае смесей мышьяковистой и мышьяковой кислот иод способствует обмену мышьяка со скоростью, которая может быть предсказана из кинетических данных окислительно-восстановительной реакции.

Отсутствие обмена между фосфорноватистой и фосфористой кислотами в присутствии иода объясняют, исходя из предположения, что процесс складывается из двух стадий: медленного перехода неактивной формы фосфорноватистой кислоты в активную форму и затем быстрого необратимого окисления иодом активной формы кислоты. Таким образом, в первой обратимой стадии обмен не может иметь места, а вторая (окислительно-восстановительная) стадия не сопровождается обменом вследствие ее необратимости. По-видимому, активная форма фосфорноватистой кислоты является таутомерной структурой, основанной на трехкоор-

динированном фосфоре. Этот результат и данные по обмену водорода между фосфорноватистой кислотой и водой находятся в соответствии с выводами по окислению гипофосфитов, о чем будет сказано ниже.

Фосфорноватистая кислота и гипофосфиты окисляются легко. Кристаллы фосфорноватистой кислоты при хранении на холоду устойчивы⁷, но, загрязненные, легко разлагаются при комнатной температуре. Продуктами разложения, в основном, являются фосфин, фосфор, фосфорная кислота и водород. Аналогично, при сильном нагревании гипофосфиты, разлагаясь, выделяют фосфин, красный фосфор, фосфиты, фосфаты и, возможно, другие соединения. Подобное разложение, очевидно, является, следствием самоокисления-восстановления.

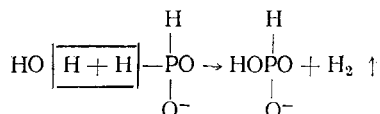
Изучалась⁴⁸ кинетика реакции гипофосфит-иона с гидроксил-ионом, при которой образуется фосфит-ион и газообразный водород. Уравнение скорости реакции имеет вид:

$$-d[\text{H}_2\text{PO}_2^-]/dt = K[\text{H}_2\text{PO}_2^-][\text{OH}^-]^2.$$

Константа скорости K этой реакции равна приблизительно $3 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ при 100° . Было высказано предположение, что свободный водород легче выделяется из гидроксил-иона, чем из гипофосфит-иона⁴⁹.

Гипофосфиты также разлагаются в нейтральных растворах с умеренной скоростью, выделяя водород, в присутствии платиновой черни, палладия и меди^{48, 50-55}. Эти металлы легко осаждаются в коллоидном состоянии из растворов их солей под действием гипофосфита натрия. Образующийся коллоидно-диспергированный металл затем катализирует разложение гипофосфит-иона; при этом выделяется водород.

Изучение изотопного обмена показывает, что водород, выделяющийся из нейтральных растворов гипофосфитов в присутствии металлических катализаторов, состоит наполовину из водорода воды⁵⁶. В таком случае каталитическое разложение гипофосфита должно соответствовать следующему химическому уравнению:



Ряд исследований посвящен изучению окисления гипофосфитов при помощи различных окисляющих агентов. Основным продуктом этих реакций является фосфит. Скорость окисления гипофосфита натрия в щелочной среде примерно в 3 раза больше, чем в нейтральной: для завершения реакции окисления в первом случае требуется 60 мин, а во втором — 180—200 мин⁵⁷. Последующий процесс окисления фосфитов в фосфаты в кислом растворе протекает значительно медленнее. Изучено⁵⁸ каталитическое действие свежесажженного никеля на реакцию окисления гипофосфита натрия. Показано, что на степень окисления гипофосфита оказывает влияние температура, время окисления, кислотность раствора и количество катализатора.

Как указывалось ранее, изучалась кинетика окисления фосфорноватистой кислоты галогенами. Найдено, что превращение неактивной формы фосфорноватистой кислоты $(\text{H}_3\text{PO}_2)_I$ в активную форму $(\text{H}_3\text{PO}_2)_{II}$ определяет скорость окисления. Взаимодействие между активной формой $(\text{H}_3\text{PO}_2)_{II}$ и галогенами протекает при каждом столкновении. Вычислена константа равновесия между двумя формами фосфорноватистой кислоты:

$$K = \frac{[(\text{H}_3\text{PO}_2)_{\text{II}}]}{[(\text{H}_3\text{PO}_2)_{\text{I}}]} = \frac{K_1}{K_2} \approx 10^{-12}. \quad (\text{A})$$

Скорость взаимного превращения двух форм фосфорноватистой кислоты оказалась прямо пропорциональной концентрации ионов водорода и определяющей скорость окисления в кислом растворе.

Изучена кинетика окисления фосфорноватистой кислоты иодат-ионом^{59–61}, ряд работ выполнен также по изучению более медленных реакций с броматами и хлоратами^{62–63}. Кинетика реакции H_3PO_2 с иодат-ионом близка к кинетике окисления гипофосфитов галогенами. Однако имеется ряд усложняющих побочных реакций, например взаимодействие иода с $\text{H}(\text{O}_2\text{PH}_2)$, реакция фосфористой кислоты с иодом и иодатом. Все же и в этом случае скорость окисления определяется стадией превращения $(\text{H}_3\text{PO}_2)_\text{I}$ в $(\text{H}_3\text{PO}_2)_\text{II}$. Это оказалось справедливым и при изучении кинетики окисления гипофосфита солями двухвалентной меди^{64–67} и двухвалентной ртути^{68–70} при умеренных концентрациях окислителя в кислой среде.

Была изучена кинетика реакции окисления фосфорноватистой кислоты в кислой среде хромат-ионом⁷¹, ионом серебра⁷², ионом Fe^{III} ⁷³, арсенат-ионом⁷⁴ при умеренных и больших концентрациях. Найдено, что тип и концентрация окисляющего агента по существу не оказывают влияния на скорость процесса, которая заметно увеличивается при возрастании кислотности раствора. Это отражается уравнением

$$d[\text{H}_3\text{PO}_2]/dt = K[\text{H}_3\text{PO}_2] \cdot [\text{H}^+],$$

в котором величина K имеет порядок 0,24 л/моль·мин для всех изученных реакций.

Результаты всех кинетических исследований соответствуют утверждению, что активная форма кислоты присутствует в чрезвычайно малых количествах и скорость перехода неактивной формы в активную, являясь медленным процессом, определяет в легко реализуемых экспериментальных условиях скорость всей реакции.

Эти результаты согласуются с данными по ЯМР, которые показывают, что на 95% или более гипофосфит-ион присутствует в таутомерной форме, основанной на четырехкоординированном фосфоре. В соответствии с уравнением (A), фосфорноватистая кислота содержит лишь одну триллионную часть $\text{HP}(\text{OH})_2$ в $\text{H}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$.

IV. ГИПОФОСФИТЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В последнее время во многих странах гипофосфиты широко применяются при химическом никелировании металлов⁷⁵. Ряд других отраслей промышленности⁷⁶ также заинтересован в применении гипофосфитов. В связи с возросшей потребностью увеличилось и производство гипофосфитов. Так, в период 1955—1960 гг. в США⁷⁷ производство гипофосфитов и фосфорноватистой кислоты выросло со 100 000 до 1 000 000 фунтов эквивалентного фосфора в год. В СССР в 1967 г. по сравнению с 1957 г. производство гипофосфита натрия увеличилось в несколько десятков раз.

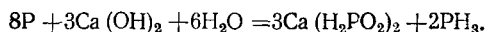
Одним из решающих факторов, от которого зависит уровень потребления гипофосфитов, является их стоимость. Существующая высокая цена на гипофосфит в СССР, обуславливающая высокую стоимость химического никелирования⁷⁸, связана, с одной стороны, с низким (~36% от загруженного фосфора) выходом гипофосфита в промышленном способе получения Na_2HPO_2 через $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, а с другой стороны, — с относительно небольшими масштабами производства. Низкий выход ги-

пофосфита при взаимодействии фосфора с гидроксильными ионами связан с тем, что загруженный фосфор расходуется не только на получение гипофосфита, но и переходит в фосфит и в газовую фазу в основном виде фосфина.

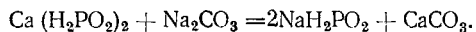
Описанные способы производства гипофосфитов⁷⁹⁻⁸⁵ не дают возможности судить о влиянии тех или иных факторов на их выход. Максимальный выход гипофосфита 70%, указанный в швейцарском патенте⁸⁶, ничем не обоснован. Во многих патентах дается низкая температура синтеза растворов, однако связь ее с выходом нигде не оговаривается. Описан⁸⁷ способ производства гипофосфитов щелочных металлов в присутствии водной суспензии нерастворимых фосфатов, фосфитов, сульфатов, силикатов и оксалатов щелочноземельных металлов, а также окислов Al, Mg, Si и различных сортов глин в качестве катализаторов. Эти суспензии увеличивают поверхность контактов между реагирующими веществами, что в свою очередь активизирует реакцию. Смесь нагревают до температуры выше температуры плавления фосфора. Получают высококислотный продукт с выходом 90%, без избытка щелочного металла или побочных продуктов.

Способ получения гипофосфитов реакцией взаимодействия белого фосфора с гидроокисями щелочных и щелочноземельных металлов относится к классическим (он был описан уже в 1816 г.). Этот способ применяется для промышленного производства гипофосфитов и в настоящее время. В различных вариантах основная реакция фосфора с гидроокисями описана в ряде работ^{79, 88, 88-108}. Выход продуктов реакции в лабораторных условиях и при промышленном ее применении был очень низким. Возрастающий интерес к гипофосфитам проявился в патентовании метода. На основе этих патентов были разработаны условия для получения гипофосфита натрия, которые обобщены в работе⁸².

Принятый у нас метод производства гипофосфита натрия состоит из двух стадий. На первой стадии в результате взаимодействия желтого фосфора с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получается гипофосфит кальция. При этом протекает реакция:



На второй стадии полученный гипофосфит кальция разлагают содой и получают NaH_2PO_2 :



Технологические показатели этого метода очень плохи. Степень использования исходного фосфора составляет в лучшем случае 16—18%. Расход извести равняется 4-кратному количеству от стехиометрического. Скорость процесса синтеза гипофосфита кальция мала, концентрация получавшихся растворов составляла 7—8 г/л, а расход пара на выпарку таких растворов велик. Отходящие газы синтеза (PH_3) не использовались. В принятом методе самой важной стадией, определяющей малую эффективность всего производственного цикла, является процесс синтеза гипофосфита кальция.

В последнее время советскими учеными был разработан ряд усовершенствований этого метода, приводящих к более высокому выходу и ускорению процесса. Существующее представление о «вялости» реакции между желтым фосфором и гидроокисью кальция в водной среде оказалось неверным; увеличение удельной поверхности фосфора ускоряет процесс синтеза в десятки раз. При температуре выше 90—93° чрезвычайно увеличивается скорость реакции. Вблизи 100° процесс в условиях развитой удельной поверхности завершается в 2—3 минуты.

В этих условиях можно получить растворы, содержащие 12—13% гипофосфита кальция. Достижение в процессе синтеза больших скоростей и высоких концентраций гипофосфита в растворах позволяет в 15 раз сократить расход пара на выпарку растворов и резко снизить объем реакторов. Установлена возможность значительного сокращения расхода гидроокиси кальция. Вместо 400%-ного избытка можно работать с избытком приблизительно в 25% по отношению к стехиометрическому количеству. Применение закрытых реакторов-эмульгаторов позволяет использовать получающийся в процессе синтеза PH_3 сжиганием его до P_2O_5 с последующим получением фосфорной кислоты, что увеличивает использование фосфора до 75—80%.

Оптимальными условиями ведения синтеза в реакторах-эмульгаторах следует считать следующие: температура синтеза 90—93°, фосфор и известь задаются в молярном отношении $\text{P}:\text{CaO}$, равном 1:0,45, что составляет $\approx 25\%$ избытка извести. Количество воды, вводимой в процесс синтеза, берется из расчета получения 12—13%-ных растворов.

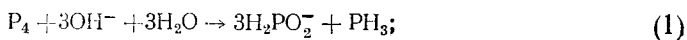
Моргунова и Авербух¹⁰⁹ детально изучили процесс синтеза гипофосфита натрия из: 1) желтого фосфора и едкого натра; 2) желтого фосфора, гидроокиси кальция и соды; 3) желтого фосфора, гидроокиси натрия и гидроокиси кальция; 4) желтого фосфора, гидрата окиси бария и соды; 5) желтого фосфора, едкого натра и гидроокиси бария. В процессе изучения они установили, что увеличение выхода гипофосфита натрия до 55—59% от загруженного фосфора обеспечивается получением растворов гипофосфита натрия в одну стадию взаимодействием фосфора с гидроксильными ионами в присутствии как одних ионов Na^+ , так и ионов Na^+ и Ca^{2+} вместе. При замене ионов Ca^{2+} ионами Ba^{2+} выход уменьшается. Суммарное количество вводимых в процесс гидроксильных ионов, обеспечивающее полное использование загруженного фосфора, должно быть не менее 1,0—0,9 М на один грамм-атом фосфора. Уменьшение содержания фосфита, образующегося в процессе синтеза, достигается за счет удаления его в осадок в виде нерастворимого фосфита щелочноземельного металла. Количество щелочноземельного металла, требуемого для осаждения фосфита, должно составлять 0,25—0,30 М на один грамм-атом фосфора, что обусловлено количеством фосфита, образующегося в процессе синтеза.

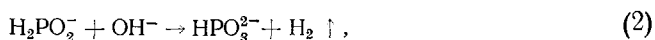
В процессе синтеза гипофосфита натрия при наличии гидроксильных ионов, введенных в виде гидроокиси щелочноземельного металла, ион Na^+ можно вводить как за счет гидроокиси, так и в виде углекислой соли. При введении иона натрия в виде углекислой соли необходимое количество гидроксильных ионов должно вводиться за счет гидроокиси щелочноземельного металла. Количество реагентов в загрузке должно обеспечивать молярное отношение $\text{P}:\text{Na}^+:\text{Ca}^{2+}$ (или Ba^{2+}): OH^- , равное 1:0,50—0,60:0,25—0,30:0,90—1,0.

V. К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СИНТЕЗА ГИПОФОСФИТОВ В РАСТВОРЕ

О зависимости между составом газовой фазы и составом продуктов, образующихся при синтезе гипофосфитов в растворе, существуют различные мнения⁸⁰.

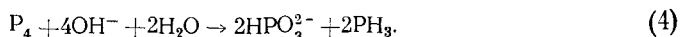
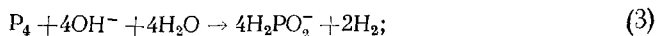
Одни исследователи считают, что количество выделяющегося водорода пропорционально количеству фосфита, образующегося при окислении гипофосфита:



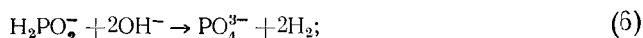
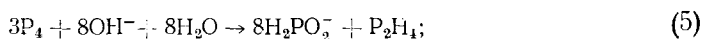


другие указывают на образование водорода в количестве, пропорциональном количеству гипофосфита.

В работе⁸¹ приводятся реакции, которые, по мнению авторов, лучше согласуются с практическими результатами:



По реакции (3) и (4) образуются равные количества фосфита и фосфина. Существуют и другие взгляды на пути образования фосфита и водорода⁸⁰, однако во всех случаях не исключается присутствие того и другого компонента в газовой смеси. По данным одной из работ⁸², при синтезе гипофосфита натрия, кроме вышеприведенных реакций, протекают и другие реакции с образованием H_2 и дифосфина:



Ван Везер в своей наиболее полной и поздней монографии по фосфору¹¹⁰ приводит те же реакции, что даны в³¹.

Советские исследователи¹¹¹ довольно детально изучали механизм синтеза гипофосфита в растворе. Их исследования показали, что при взаимодействии фосфора с гидроксильными ионами реакции образования гипофосфита и фосфита протекают параллельно. Можно предположить, что при этом может выделяться как водород, так и фосфин.

Моргунова и Авербух в своей работе¹¹¹ приводят значения изобарно-изотермических потенциалов некоторых реакций, рассчитанных по данным Латимера¹¹² (табл. 2). Все приведенные в таблице реакции, за исключением последней, термодинамически вероятны. Для того, чтобы оценить, какие реакции в действительности могут иметь место, авторами был изучен состав газовой фазы при синтезе растворов гипофосфитов.

ТАБЛИЦА 2

Изобарно-изотермические потенциалы некоторых реакций
(данные Латимера¹¹²)

Номер реакции	Реакции	Изобарно-изотермические потенциалы, кдж
1	$\text{P}_4 + 3\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{PH}_3$	-336,0
2	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}_2$	-142,8
3	$\text{P}_4 + 4\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{H}_2$	-472,2
4	$\text{P}_4 + 4\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{PH}_3$	-485,2
8	$\text{P}_4 + 4\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HPO}_3^{2-} + 8\text{H}_2$	-722,8
9	$\text{P}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{PH}_3$	-126,4
10	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2$	-199,5
11	$\text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-217,1
12	$3\text{H}_3\text{PO}_2 \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_3$	-125,5
13	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2$	-96,6
14	$4\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$	+3,8

ТАБЛИЦА 3

Доля реакции (1), (4), (3), (8) в процессе синтеза (%)

Гипофосфит натрия				Гипофосфит кальция			
(1)	(4)	(3)	(8)	(1)	(4)	(3)	(8)
—	35,7	64,3	—	Невозможно			
88,3	—	—	16,7	Невозможно			
80,6	Невозможно	1,6	17,8	26,7	53,4	19,9	—
—	31,6	63,5	0,4	Невозможно			

Проведенные исследования показали, что состав газовой фазы зависит от того, какой гипофосфит синтезируется. В случае синтеза гипофосфита кальция в газовой фазе содержится больше фосфина, чем водорода. Газовая фаза во всех случаях содержит в 3 раза больше PH_3 , чем H_2 . Четкой зависимости изменения состава газовой фазы от времени не наблюдается.

При синтезе гипофосфита натрия содержание водорода примерно в 3 раза превосходит содержание PH_3 . Затем отношение H_2 к PH_3 уменьшается, достигая в некоторых случаях к концу синтеза примерно 0,6. Для синтеза гипофосфита кальция среднее значение величины отношения H_2/PH_3 составляет 0,3, а гипофосфита к фосфиту $\sim 1,4$; для синтеза гипофосфита натрия из желтого фосфора и NaOH эти отношения равны 1,8 и 3,5, соответственно.

Были выяснены возможные сочетания реакций, которые обеспечивают образование как водорода, так и фосфина в вышеуказанных отношениях и которые наиболее вероятны по термодинамическим соображениям [реакции (1), (4), (3), (8) в табл. 2]. Возможные сочетания реакций в процессе синтеза гипофосфитов приведены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что сочетание реакций (4) и (3) возможно только при синтезе растворов гипофосфита натрия и невозможно при синтезе гипофосфита кальция. На это же указывалось в работах ^{82, 112}. При синтезе гипофосфитов могут протекать параллельные реакции (1), (4), (3) и (8) с образованием гипофосфита. Газовая фаза, кроме фосфина, содержит дифосфин, который вызывает самовоспламенение выделяющихся газов на воздухе. Кроме того, в газовую фазу переходит некоторое количество элементарного фосфора.

VI. ГИПОФОСФИТЫ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Имеющийся в литературе материал в основном посвящен исследованию гипофосфитов щелочных металлов. Известны ⁸⁰ следующие гипофосфиты щелочных металлов: $\text{Li}(\text{O}_2\text{PH}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}(\text{O}_2\text{PH}_2)$, $\text{Na}(\text{O}_2\text{PH}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$, и соли аммония $(\text{NH}_4)(\text{O}_2\text{PH}_2)$ и $(\text{NH}_3\text{OH})(\text{O}_2\text{PH}_2)$. Все они хорошо растворимы в воде. Однако надежных количественных данных по их растворимости нет ¹¹⁴, кроме растворимости натриевой соли в двух гликолях. При 25° $\text{Na}(\text{O}_2\text{PH}_2)$ растворяется в количестве 33,01 г в 100 г этиленгликоля и 9,70 г в 100 г пропиленгликоля. Теплоты растворения солей натрия, аммония, кальция, бария определены Брайтом и Керсоном ¹¹³.

Для металлов 2-ой группы известны следующие гипофосфиты ⁸⁰ $\text{Mg}(\text{O}_2\text{PH}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{O}_2\text{PH}_2)_2$, $\text{Sr}(\text{O}_2\text{PH}_2)_2$, $\text{Ba}(\text{O}_2\text{PH}_2)_2$ и $\text{Ba}(\text{O}_2\text{PH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Эти соли также весьма хорошо растворимы в воде, причем растворимость $\text{Ca}(\text{O}_2\text{PH}_2)_2$ и $\text{Ba}(\text{O}_2\text{PH}_2)_2$ при комнатной температуре равна соответственно 17 г и 29 г на 100 г воды.

ТАБЛИЦА 4

Физические свойства некоторых гипофосфитов

Формула	М. в.	Цвет крист. форма, показатель преломления	Плотность	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Растворимость в г на 100 г растворителей		
						холодная вода	горячая вода	прочие растворители
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$	83,03	бц. ромб.	2,515	240*	200	р.	в. р.	р. сп. NH_3 н. р. ал.
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	285,33	бел. блест. мн.	2,87(40°)	—	**	28,6	33,3	м. р. сп.
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$	250,84	св.-сер. пор.	—	—	**	0,043(25°)	0,083(100°)	р. лимонно-кисл. сол.
KH_2PO_2	104,09	бел. распл. гексагон.	—	—	**	в. р.	в. р.	р. хлф. (41,4 при 25°)
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	170,05	св.-сер. мн.	—	—	**	15,4(25°)	12,5(100°)	н. р. сп.
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	262,39	бел. крист.	—	—	—	20	—	н. р. сп. эф.
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	202,93	роз. крист.	—	150	—	12,5	16,7	н. р. сп.
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	155,99	бц. мн.	—	200	—	100(25°)	667(100°)	в. р. сп. сл. р. NH_3
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	296,80	з. кб.	1,82(20°)	—	100*	р.	—	—
H_3PO_2	63,98	крист.	—	—	—	реак.	реак.	—
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	243,36	бц. гипр. крист.	—	—	—	р.	—	реак. щ.

* Температура разложения.

** Соединение разлагается.

Как правило, гипофосфиты других металлов получают взаимодействием окиси или гидроокиси металла с фосфорноватистой кислотой. Во многих случаях, когда имеется возможность легкого восстановления металла, вместо образования соли идет реакция окисления-восстановления. Такие процессы протекают, например, при использовании окислов меди и серебра. Однако иногда можно получить соли типа гипофосфита меди, применяя охлаждение или быстрое высаливание прибавлением спирта¹¹⁴.

Физические свойства и растворимость некоторых гипофосфитов, найденные нами в литературе, сведены в табл. 4.

Мянци и Матросов¹¹⁵ изучили ИК-спектры гипофосфитов металлов и сделали расчет различных колебательных моделей. Соли были получены реакцией обмена металла с гипофосфитами бария и калия. Высушивание их в пистолете Фишера над P_2O_5 при 77° (при более высокой температуре соли разлагались) приводило лишь к частичной потере кристаллизационной воды. Исходные вещества и состав полученных солей приведены в табл. 5.

Исследованные соли, несмотря на большое разнообразие металлов, имеют в основном сходные спектры. Исследовались ИК-спектры солей в твердом состоянии (таблетка KBr) в области 3000—400 см^{-1} на приборе ИКС-14; для хорошо растворимых в воде солей были

ТАБЛИЦА 5

Синтезированные и исследованные гипофосфиты

Исходные вещества	Состав полученной соли	Состав соли после сушки
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$
Li_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{LiH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	LiH_2PO_2
Na_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$	NaH_2PO_2
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ti_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	TiH_2PO_2	TiH_2PO_2
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и KH_2PO_2	$\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KH_2PO_2	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$
NiSO_4 и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
CoCO_3 и H_3PO_2	$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

получены также спектры водных растворов. Для всех солей характерно наличие двух полос колебаний связи $\text{P}=\text{O}$ (антисимметричных при $1200\text{—}1115\text{ см}^{-1}$ и симметричных при $1060\text{—}1020\text{ см}^{-1}$); это указывает на то, что структура аниона с выравненными PO -связями сохраняется во всех случаях. Полосы в области $1150\text{—}1160$, 1080 и 810 см^{-1} , связанные с изменением углов α и γ в тетраэдре фосфора, сохраняют свое положение для всех солей. Для солей, существующих в виде кристаллогидратов, интенсивные полосы в области $2500\text{—}2300\text{ см}^{-1}$ соответствуют частотам кристаллизационной воды, вовлеченной в сильную водородную связь.

Спектры солей щелочных металлов сходны между собой и хорошо описываются ионной моделью. Кроме того, они сходны со спектром тетраалкиламмониевой соли, построенной по ионному типу. Это позволяет приписать им ионное строение.

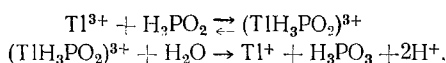
В спектрах солей ряда металлов по сравнению со спектрами солей щелочных металлов (спектрами аниона) наблюдаются изменения, зависящие от природы металла: 1) в области $600\text{—}400\text{ см}^{-1}$ появляются новые полосы; 2) частоты колебаний связи $\text{P}=\text{O}$ заметно смещаются в сторону меньших значений. Эти изменения наводят на мысль об образовании координационной связи $\text{M}=\text{O}$, причем сходство спектров всех солей (включая соли щелочных металлов) указывает на то, что выравненность PO -связей сохраняется во всех случаях.

В спектрах $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ и TiH_2PO_2 смещение частот колебаний $\text{P}=\text{O}$ незначительно, и это указывает на слабое взаимодействие металла с атомами кислорода аниона. Эти соли имеют строение, близкое к ионному. Для других солей с заметной долей ковалентности связи предложена цепочная модель, в которой металл связан с одним из атомов кислорода каждого аниона, образующих координационную сферу металла.

Получен и детально изучен гипофосфит таллия⁶. Авторы пришли к заключению, что наиболее подходящим для приготовления больших количеств чистой соли является следующий метод: раствор TiOH готовится встраиванием тонких пластинок металлического таллия с 80% -

ным избытком воды и одновременным продуванием кислорода через смесь. Образовавшуюся смесь затем отфильтровывают и насыщают углекислым газом; после частичного испарения и охлаждения Ti_2CO_3 осаждается и может быть перекристаллизован из воды. К кристаллам карбоната таллия прибавляют фосфорноватистую кислоту. Полученный раствор фильтруют и затем концентрируют под вакуумом. К остатку раствора добавляют большой избыток *n*-пропилового спирта или изопропилового спирта (3 л спирта на 100 мл насыщенного раствора соли), полученную смесь охлаждают при 5° в течение одной недели. Образовавшиеся белые иглоподобные кристаллы промывают свежим изопропиловым спиртом. Затем продукт высушивают в вакуумном эксикаторе. Определена точка плавления TiH_2PO_2 (114°). Вблизи точки плавления обычно наблюдается слабое разложение соли. При нагревании гипофосфит таллия медленно чернеет. Для начала почернения необходимо 6–7 часов нагревания при 95° . Высказано⁸ предположение, что в этих условиях TiH_2PO_2 медленно окисляется кислородом воздуха до фосфита таллия TiH_3PO_3 . Гипофосфит таллия чувствителен к свету: на солнечном свете появляется такой же черный цвет, какой замечен при нагревании.

Существование комплекса $\text{Ti}^{3+}-\text{H}_2\text{PO}_2^-$ сомнительно¹¹⁶; единственным доказательством его являются свойства лиганда H_2PO_2^- , образующего комплексы с другими металлами. Для образования комплекса H_2PO_2^- с Ti^{3+} как реагентом, до стадии окисления предложен следующий механизм:



Разложение комплекса не простой процесс; он включает в себя прибавление атома кислорода для образования H_3PO_3 , которое достигается путем замены одного H, непосредственно соединенного с фосфором, на OH-группу воды.

Описаны¹¹⁷ получение и свойства безводных $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ и $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$. Первые два получены кристаллизацией из водных растворов. Соли $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ получены осаждением из ацетонового раствора. Гипофосфит железа представляет собой светло-голубой порошок, нерастворимый в воде. Гипофосфит меди при комнатной температуре неустойчив и через несколько минут после осаждения разлагается с образованием металлической меди.

Гипофосфит никеля имеет вид аморфного желтого порошка, получен обезвоживанием гексагидрата или осаждением из ацетонового раствора и обезвоживанием в присутствии P_2O_5 ¹¹⁷. Изучено поведение гипофосфитов Co, Zn, Fe, Cu, Ni по отношению к безводному пиридину. В случае гипофосфитов Co и Zn образуются хорошо кристаллизующиеся соединения $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{Py}_2$ и $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{Py}_2$. При 20° они теряют пиридин, превращаясь в соответствующие гипофосфиты.

Найдено, что в результате взаимодействия M^{2+} , где $\text{M}=\text{Cu}$, Co или Ni, с H_2PO_2^- в водном растворе при $19 \pm 2^\circ$, ионной силе 3 (NaClO_4) и величине pH 3,7–3,9 образуются малопрочные гипофосфитные комплексы¹¹⁸. Методом изомольярных серий установлен состав гипофосфитов Co и Ni соотношением $\text{M}^{2+}:\text{H}_2\text{PO}_2^-=1:1$. Вычислена константа равновесия реакции $\text{M}^{2+}+\text{H}_2\text{PO}_2^- \rightleftharpoons \text{MH}_2\text{PO}_2^+$ (при $\text{M}=\text{Co}$), равная $0,82 \pm 0,09$ ¹¹⁹.

Описано получение гипофосфита алюминия двумя способами¹²⁰. Один из них сводится к нагреванию гидроокиси или раствора соли алюминия с 50%-ным H_3PO_2 при $80-90^\circ$ в течение одного часа и медленному осаждению $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$. Второй способ связан с нагреванием соли алюминия с гипофосфитом натрия; осаждение происходит еще медленнее, чем в пер-

вом случае. $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ не растворяется в воде и H_3PO_2 . Он растворим в теплом растворе едкого натра, разбавленной H_2SO_4 , разбавленной и концентрированной HCl . При нагревании гипофосфит алюминия разлагается, не плавясь, приблизительно при 220° , с выделением фосфина PH_3 и образованием красновато-коричневого остатка. Не было найдено условий, в которых фосфорноватистая кислота могла бы восстановить соединения алюминия до металла.

Гипофосфиты скандия, иттрия и лантана $\text{R}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ были получены взаимодействием гидроокиси первых двух элементов и $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ с фосфорноватистой кислотой¹²¹. Полученные гипофосфиты являются кристаллическими, они нерастворимы в воде и органических растворителях. Вещества кристаллизуются в системе с низкой симметрией. Гипофосфит скандия разлагается в вакууме при 350° , гипофосфит иттрия при 450° и гипофосфит лантана при $300\text{--}350^\circ$. ИК-спектры гипофосфитов Sc, Y, La, имеют острые максимумы. Спектры, снятые в диапазоне $3000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ — в основном спектры анионов. Влияние катионов на спектр главным образом проявляется в области $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$.

Синтезированы безводные гипофосфиты р.з.э. состава $\text{R}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ и двойные гипофосфиты состава $\text{CeR}(\text{H}_2\text{PO}_2)_6$, где $\text{R}=\text{Er, Tu, Yb, Lu}$ ^{122, 123}. Первые представляют собой кристаллические вещества с окраской, характерной для ионов р.з.э., которая, однако, менее интенсивна, чем у нитратов, хлоридов и других солей. Нагревание до $105\text{--}108^\circ$ показывает, что они не содержат кристаллизационной воды. Гипофосфиты тяжелых редкоземельных элементов менее растворимы в воде, чем гипофосфиты легких р.з.э. Они склонны к образованию перенасыщенных растворов, причем у легких р.з.э. эта склонность выражается наиболее резко.

Методом рентгеноструктурного анализа изучены¹²⁴ гипофосфиты лантана $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и европия $\text{Eu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; показано, что химические свойства этих соединений в растворах несколько различны.

Гипофосфит празеодима $\text{Pr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ кристаллизуется в форме зеленых призм при нейтрализации 1%-ного раствора H_3PO_2 окисью празеодима и упаривании раствора на водяной бане. Соль довольно трудно растворима в воде.

Проведен химический анализ двойных гипофосфитов $\text{CeR}(\text{H}_2\text{PO}_2)_6$, где $\text{R}=\text{Er, Tu, Yb, Lu}$, и исследовано их термическое разложение¹²³. Установлено, что разложение происходит мгновенно в интервале температур $300\text{--}370^\circ$. В интервале температур $440\text{--}600^\circ$ наблюдается окисление продуктов разложения.

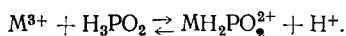
VII. ГИПОФОСФИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

Спектрофотометрическим методом на примере празеодима, неодима и эрбия подтверждено существование в растворах катионных комплексов ионов редкоземельных элементов с гипофосфит-ионом $\text{MeH}_2\text{PO}_2^{2+}$. Рассчитаны константы равновесия и образования указанных комплексов¹²⁵. Изучение взаимодействия ионов р.з.э. с фосфорноватистой кислотой было проведено с использованием регистрирующего спектрофотометра СФ-10. Запись спектров поглощения растворов комплексов Pr^{3+} в области $420\text{--}505\text{ нм}$, Nd^{3+} в области $490\text{--}615\text{ нм}$, Er^{3+} в области $500\text{--}560\text{ нм}$ производили через 10 минут после сливания растворов (промежуток времени, достаточный для установления равновесия). Спектры поглощения растворов комплексов редкоземельных элементов в течение последующих 2—3 часов не изменяются, однако при соотношении $\text{H}_3\text{PO}_2 : \text{Me}^{3+}$ больше 8 или при $\text{pH}=3,0$ выпадает осадок.

Оптические плотности растворов гипофосфитных комплексов в максимумах полос поглощения ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} уменьшаются, а в случае Er^{3+} увеличиваются по сравнению с оптической плотностью в растворах их хлоридов $D_{\text{хл.}}$. Максимумы полос поглощения Pr^{3+} и Nd^{3+} смещаются в стороны длинных или коротких волн. Расщепленная полоса эрбия имеет два максимума при 522,5 и 519 нм. При изучении влияния pH на величину ΔD в максимуме полос поглощения было найдено, что комплексообразование ионов редкоземельных элементов с H_2PO_2^- начинается при $\text{pH} > 1$, достигает максимума при $\text{pH} = 2,5$ в случае празеодима и неодима и 1,6 в случае эрбия. Если pH растворов комплексов Pr и Nd больше 6,5, а в случае Er больше 3, из растворов постепенно выделяются осадки, причем тем скорее, чем выше значение pH и соотношение $\text{H}_2\text{PO}_2^- : \text{M}^{3+}$ в нем.

Состав комплексов был изучен ¹²⁵ спектрофотометрически с использованием метода изомолярных серий и ограниченного логарифмического метода. Опыты производили при pH 2,9—3,4, при которых разность оптической плотности растворов комплексов достигает максимальной величины. Установлено образование сильно диссоциированных комплексов с вероятным соотношением компонентов $\text{H}_3\text{PO}_2^- : \text{M}^{3+} = 1 : 1$.

Реакцию взаимодействия между ионами р.з.э. и фосфорноватистой кислотой можно представить следующим уравнением:



Полученные значения $\lg K_{\text{равн.}}$ и $\lg K_{\text{обр.}}$ представлены в табл. 6, из которой видно, что значения $\lg K_{\text{равн.}}$ и $\lg K_{\text{обр.}}$ комплексов празеодима, неодима и эрбия незначительно отличаются друг от друга.

ТАБЛИЦА 6

Значение логарифмов констант равновесия и образования комплексов редкоземельных элементов с H_3PO_2

Комплекс	$K_{\text{равн.}}$	$K_{\text{образ.}}$
$\text{PrH}_2\text{PO}_2^{2+}$	$0,23 \pm 0,03$	$1,33 \pm 0,03$
$\text{NdH}_2\text{PO}_2^{2+}$	$0,00 \pm 0,04$	$1,10 \pm 0,04$
$\text{ErH}_2\text{PO}_2^{2+}$	$0,37 \pm 0,03$	$1,47 \pm 0,03$

Изучена кинетика образования моногипофосфитного комплекса железа ¹²⁶ и хрома ¹²⁷. Подтверждено существование комплекса $\text{CrH}_2\text{PO}_2^{2+}$ и $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2^{2+}$, определены их константы устойчивости. Описано получение гипофосфита олова (IV) ¹²⁸. Насыщенный раствор SnO в H_3PO_2 насыщался кислородом до получения бесцветных кристаллов $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_4$, который является первым твердым соединением, содержащим 4-валентное олово и анион с высоким потенциалом восстановления. Изучена возможность комплексообразования циркония и гафния с гипофосфит-ионом. Методом ионного обмена доказано ¹²⁹ образование анионных комплексов состава $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_6]^{2-}$ и $[\text{Hf}(\text{H}_2\text{PO}_2)_6]^{2-}$ при растворении гидратированных окислов Zr^{4+} и Hf^{4+} в водном растворе H_3PO_2 (наивысшая концентрация 0,3 N).

Интересно образование нерастворимых соединений типа $\text{M}[\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_6]$ и $\text{M}[\text{Hf}(\text{H}_2\text{PO}_2)_6]$ при добавлении солей двухвалентных

металлов; $M = \text{Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Fe, Zn, Cd}$. Доказано¹²⁹, что в этих нерастворимых гипофосфитоцирконатах и гипофосфитогафнатах двухвалентных металлов вода отсутствует, разлагаются они при 210—300°. Все они, кроме кальциевой соли, изоморфны. По данным ИК-спектров, в $M[\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_6]$ и $M[\text{Hf}(\text{H}_2\text{PO}_2)_6]$ обнаруживаются как концевые, так и мостиковые группы H_2PO_2 . Следовательно, гипофосфитоцирконаты и -гафнаты представляют собой поликонденсированные комплексные соединения. Найдено¹³⁰, что H_3PO_2 образуют с Mo^{6+} комплекс, обладающий значительной оптической плотностью при 400 мμ при любой концентрации кислоты, в то время как комплекс с PO_4^{3-} не образуется при кислотности раствора $\sim 1,6N$. На этой основе разработан спектрофотометрический метод определения гипофосфита в присутствии фосфатов.

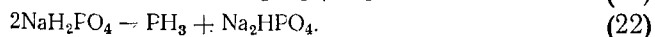
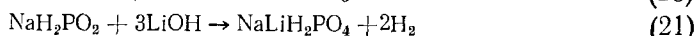
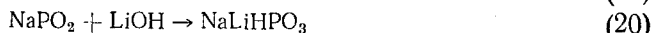
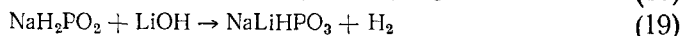
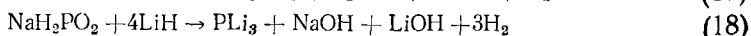
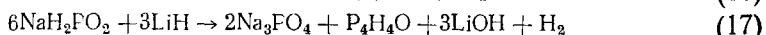
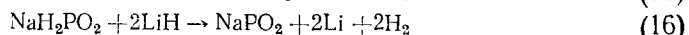
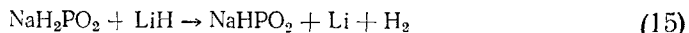
Гипофосфиты, так же, как и фосфиты, образуют продукты присоединения¹³¹ с галогеноводородами HCl , HBr , HI . Если фосфаты могут присоединять три моля галогеноводорода, то гипофосфиты и фосфиты присоединяют два моля галогеноводорода. Типичным соединением такого типа является $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$. В этих соединениях галогеноводород связан с молекулой, вероятно, подобно воде в гидратах, т. е. координирован с ионом металла.

Описаны¹³² интересные комплексные соединения двухвалентного германия — $\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{GeCl}_2$ и $3\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{GeBr}_2$. Первая соль (температура плавления 124°) была получена нагреванием активированного оксида германия, полученного растворением нормального оксида в щелочи и переосаждением его с кислотой в течение 30 минут в 6*N* HCl и 50%-ной H_3PO_2 . Через 12 часов выдерживания отделяли кристаллы, промывали разбавленной H_3PO_2 и абсолютным спиртом, высушивали в вакууме при комнатной температуре. Вторая соль (температура плавления 129°) была получена с помощью GeO , 35% HBr и 50% H_3PO_2 . При медленном охлаждении отделялись кристаллы. Полученные соединения весьма устойчивы на воздухе, но гидролизуются водой, образуя гидроксид германия.

Если нагревать двуокись германия с H_3PO_2 , то она, растворяясь с образованием желто-зеленого раствора, восстанавливается. Такое поведение противоположно поведению SnO_2 , который, хотя и растворим в H_3PO_2 , но не восстанавливается до 2-валентного состояния в отсутствие HCl ¹³². Эверест указывает¹³³ на существование таких двойных солей: $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_4 \cdot \text{SnCl}_4$ и $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{SnCl}_2$.

VIII. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИПОФОСФИТ-ИОНА

Много работы посвящено изучению восстановительных свойств гипофосфит-иона. В интервале 210—250° изучен¹³² пиролиз NaH_2PO_2 в присутствии LiH (молекулярное отношение 1 : 22) или LiOH (молекулярное отношение 1 : 5). Предложена возможность протекания следующих реакций:

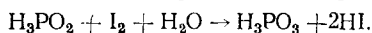


Соединение P_4H_4O , полученное в реакции (17), представляет собой смесь полимерных продуктов (красного цвета). P_4H_4O нерастворим в воде, кислотах, органических растворителях. Показано¹³⁴, что P_4H_4O хорошо описывается формулой $(P_4H_4O)_n$. На основе ИК-спектров обсуждено возможное строение $(P_4H_4O)_n$ и приведены возможные структурные формулы, содержащие связь $P-P$. Высказано предположение о возможности образования связей $P-O-P$ или $-P=O$, $HO-P-$. Отмечено, что при взаимодействии NaH_2PO_2 с $LiOH$ образование P_4H_4O не наблюдается.

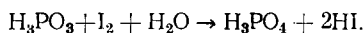
Изучено¹³⁵ восстановление $K_3[Co(CN)_6]$ фосфорноватистой кислотой в 1 М растворе HCl в атмосфере азота, в результате которого получен $Co(CN)_2 \cdot 2H_2O$. Предположение о протекании реакции восстановления через образование промежуточных комплексов $[Co(CN)_5 \cdot OP(O)H_2]^{4-}$ или $[(CN)_5CoOPH_2OCo(CN)_5]_n$ подтверждено данными ИК-спектра, в котором присутствуют полосы поглощения, характерные для групп $P=O$ и $P-H$.

Сильная восстановительная способность гипофосфит-иона лежит в основе ряда методов его определения. Так, разработан метод¹³⁶ ванадатометрического потенциометрического титрования гипофосфита и фосфита в их смесях, основанный на окислении ванадатом $H_2PO_2^-$ в присутствии соли серебра до PO_4^{3-} (через HPO_3^{2-}) в отсутствие серебра фосфит не окисляется до PO_4^{3-} .

Описан¹³⁷ метод объемного определения гипофосфита иодом. Метод заключается в окислении гипофосфита до фосфита:



При некоторых условиях образующийся фосфит может окисляться иодом до фосфата:



В сильно кислой среде в основном протекает первая реакция.

Разработана методика¹³⁸ определения гипофосфит-иона в кислых растворах химического никелирования, основанная на взвешивании никель-фосфорного покрытия, полученного в результате восстановления Ni^{2+} гипофосфитом. Определению не мешают фосфит (до 50 г/л) и восстановители.

Установлено¹³⁹, что в боратной буферной среде при нагревании IO_4^- окисляет $H_2PO_2^-$, HPO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , причем во всех случаях образуется IO_3^- . Избыток IO_4^- можно оттитровать иодометрически в буферной среде, и таким образом найти содержание любого из указанных веществ. Предложен метод фотометрического определения^{140, 141} $H_2PO_2^-$, основанный на уменьшении оптической плотности растворов при 530 нм, вызванном восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} с помощью гипофосфит-иона.

Гипофосфит натрия можно определять¹⁴² после предварительного удаления железа из раствора окислением NaH_2PO_2 раствором соли Fe^{3+} с последующим титрованием образовавшегося Fe^{2+} раствором сульфата церия. Изучена¹⁴³ кинетика и механизм реакции окисления гипофосфита церием(IV) в растворе серной кислоты. Описаны условия окисления гипофосфит-иона различными окислителями: азотной кислотой¹⁴⁴, перманганатом^{145, 146}, солью церия(IV)^{147, 148}, раствором бихромата в присутствии ионов серебра¹⁴⁹, бромид-броматом¹⁵⁰, солью 3-валентного железа¹⁵¹, персульфатом (катализируемого двухвалентной медью, в растворе хлорной кислоты)¹⁵².

Интерес представляют органические производные фосфорноватистой кислоты — фосфинистые и дизамещенные фосфиновые кислоты. Один

или два атома водорода, присоединенные к фосфору в фосфорноватистой кислоте, могут быть замещены алкильными или арильными радикалами. При замещении одного атома водорода получающиеся соединения носят название алкилфосфинистых или фосфинистых кислот $RHPOOH$. Моноэфиры этой кислоты мало известны, но получен ряд диэфиров. Кислоты, образующиеся в результате замещения двух атомов водорода при фосфоре фосфорноватистой кислоты, носят название диалкилфосфиновых (диарилфосфиновых) или «вторичных» фосфиновых кислот.

Известны свободные кислоты $R_2P(O)(OH)$ и соответствующие сложные эфиры $R_2P(O)(OR)$.

IX. ПРИМЕНЕНИЕ ГИПОФОСФИТОВ

Наиболее важным с экономической точки зрения является применение гипофосфитов для поверхностной обработки металлов¹⁵³. Этот прогрессивный метод был предложен в США после второй мировой войны¹⁵⁴, позже был расширен, теоретически изучен и постоянно совершенствуется¹⁵⁵.

Исследования показали^{156–159}, что металлические пластинки можно химическим путем покрыть никелем, кобальтом или их сплавами при помощи гипофосфит-иона, причем получаемый тонкий слой покрытия (менее 0,025 мм) весьма тверд, не порист и прочно связан с металлом. Толщину слоя выделяемого металла можно регулировать. Большим преимуществом процесса является возможность обрабатывать и неметаллические материалы — керамику, стекло, пластик. В технике полупроводников можно наносить металлические контакты непосредственно на керамику или на другие материалы при производстве транзисторов¹⁵⁹.

Гипофосфиты применяют также для покрытия изделий гальваническим способом^{160, 161}.

Восстановительные свойства гипофосфитов позволили применять их в производстве взрывчатых веществ¹⁶⁰. Например, смесь равных количеств гипофосфита бария и хлората калия, предварительно высушенного при 100°, быстро загорается на открытом воздухе со слабым взрывом. Будучи помещена в закрытый сосуд, эта смесь детонирует. От электрической искры смесь легко загорается и очень чувствительна к ударам и трению.

Благодаря применению гипофосфитов в фармацевтической практике в конце XIX века была весьма подробно изучена их токсичность^{163–167}. Доказательств их токсичности для млекопитающих не было получено; в организме млекопитающих они остаются в неизменном виде и быстро выводятся из организма.

В последнее время гипофосфиты все чаще находят применение в аналитической химии. Так, с применением гипофосфита разработана методика¹⁶⁸ титриметрического определения железа в присутствии ионов меди в качестве катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Thomsen, Ber., 7, 994, 996 (1874).
2. J. Thomsen, J. pract. Chem., 11, 113 (1875).
3. J. Thomsen, Thermochem. Untersuch., 1, 178, 195, 297 (1883).
4. J. Thomsen, Там же, 2, 212, 225 (1884).
5. R. Paris, P. Tardy, Compt. rend., 223, 242 (1946).
6. T. Milobedzki, M. Maculec, Roczniki Ch., 23, 13 (1949).
7. W. A. Jenkins, R. T. Jones, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1353 (1952).
8. W. A. Jenkins, D. M. Jost, Там же, 73, 2945 (1951).
9. J. M. Kolthoff, Rec. trav. Chim., 46, 350 (1927).

10. W. V. Bhagwat, N. R. Dhar, J. Indian Chem. Soc., 6, 781 (1929).
11. C. Morton, Pharm. J., 125, 102 (1930).
12. C. Morton, Chemist. and Druggist, 113, 138 (1930).
13. A. D. Mitchell, J. Chem. Soc., 117, 957 (1920).
14. R. O. Griffith, A. McKeown, R. P. Taylor, France Far. Soc., 36, 752 (1940).
15. R. O. Griffith, A. McKeown, Там же, 30, 530 (1934).
16. A. D. Mitchell, J. Chem. Soc., 117, 1322 (1920).
17. B. D. Steele, Там же, 91, 1641 (1908).
18. B. D. Steele, Там же, 92, 1659 (1908).
19. P. Nylen, Z. anorg. u. allgem. Chem., 230, 385 (1937).
20. J. E. Rice, J. Am. Chem. Soc., 70, 109 (1948).
21. G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, 19, 1043 (1936).
22. T. D. Farr, Phosphorus, Properties of the Element and Some of its Compounds, Tenn. Valley Authority, Wilson Dam., Ala., 1950 (TVA Chem. Eng. Rept. N° 8).
23. W. A. Zachariasen, R. C. L. Mooney, J. Chem. Phys., 2, 34 (1934).
24. M. L. Haggins, Phys. Rev., 21, 719 (1923).
25. Rodriguez Pedrazuela A., S. Garcia-Blanco, L. Rivoir, Anales real. soc. espan. fis. y. quim (Madrid), 49A, 255 (1953).
26. A. Ferrari, C. Colla, Gazz. chim. ital., 67, 294 (1937).
27. H. S. Gustowsky, D. W. McCall, C. P. Slichter, J. Chem. Phys., 21, 297 (1953).
28. H. S. Gustowsky, D. W. McCall, J. Chem. Phys., 22, 162 (1954).
29. J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, R. C. Jones, J. Am. Chem. Soc., 78, 5715 (1956).
30. W. E. Quinn, R. M. Brown, J. Chem. Phys., 21, 1605 (1953).
31. M. Tsuboi, J. Am. Chem. Soc., 79, 1351 (1957).
32. T. J. Hanwick, P. O. Hoffmann, Там же, 19, 708 (1951).
33. J. P. Mathieu, J. Jacques, Compt. rend., 215, 346 (1942).
34. A. Simon, F. Feher, Z. anorg. u. allgem. Chem., 230, 289 (1937).
35. J. C. Ghosh, S. K. Das, J. Phys. Chem., 36, 586 (1932).
36. D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, J. Chem. Soc., 1954, 493.
37. L. W. Daasch, D. C. Smith, Anal. Chem., 23, 853 (1951).
38. D. A. Everest, J. Chem. Soc., 1954, 4698.
39. H. Erlenmeyer, W. Schoenauer, G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, 20, 726 (1937).
40. H. Erlenmeyer, H. Gärtner, Nature, 134, 327 (1934).
41. А. И. Бродский, Л. В. Сулима, ДАН, 85, 1277 (1952).
42. W. A. Jenkins, D. M. Jast, J. Chem. Phys., 20, 538 (1952).
43. А. И. Бродский, Л. В. Сулима, ДАН, 92, 589 (1953).
44. S. Glasstone, Textbook of Physical Chemistry, 2-d ed., D. Van Nostrand, Co. Ink., New York, 1946, стр. 887, 898.
45. А. И. Бродский, Д. Н. Стражеско, Л. А. Червяцова, ДАН, 75, 823 (1950).
46. В. Д. Ионин, А. Ф. Луковников, М. Д. Нейман, Ан. Н. Несмеянов, ДАН, 67, 463 (1943).
47. C. Perrier, E. Sergé, Ricerca sci., 9, 638 (1938).
48. A. Sieverts, R. Loessner, Z. anorg. Chem., 76, 10 (1912).
49. D. M. Jost, H. Russel, Systematic Inorganic Chemistry, Prentice Hall, Inc., N.—Y., 6, 1946, стр. 191.
50. A. Sieverts, E. Peters, Z. Phys. Chem., 91, 199 (1916).
51. A. Sieverts, Z. anorg. Chem., 64, 29 (1910).
52. P. Bretean, Bull. soc. chim. France, 9, 515 (1911).
53. J. Bougault, Compt. rend., 148, 415 (1909).
54. H. Wieland, W. Franke, Bayr. Acad. Wissenschaften zu München, Ann., 464, 101 (1928).
55. P. Hersh, J. Chem. Educ., 20, 376 (1943).
56. W. Franke, J. Münch. Ann., 550, 1 (1941).
57. Э. М. Моргунова, Н. Д. Маслова, ЖПХ, 45, 2071 (1972).
58. Э. М. Моргунова, А. С. Шубин, Там же, 46, 957 (1973).
59. P. Hayward, D. M. Jost, J. Amer. Chem. Soc., 71, 915 (1949).
60. V. Hovorka, Collection Czechoslov. Chem. Com., 2, 559 (1930); 2, 609 (1930).
61. P. Neogi, B. Sen, J. Indian Chem. Soc., 8, 725 (1931).
62. B. Nath Sen., Collection Czechoslov. Chem. Com., 10, 321 (1938).
63. B. Nath Sen., Gazz. chim. ital., 78, 423 (1948).
64. A. D. Mitchell, J. Chem. Soc., 121, 1624 (1922).
65. Г. С. Воздвиженский, А. Ф. Герасимов, Тр. Казанского хим.-техн. ин-та им. А. М. Бутлерова, № 1, 1934, стр. 108.
66. P. Neogi, S. Mukerji, J. Indian Chem. Soc., 6, 529 (1929).
67. J. E. Myers, J. B. Firth, Z. anorg. Chem., 80, 93 (1913).
68. A. D. Mitchell, J. Chem. Soc., 125, 1013 (1924).
69. A. D. Mitchell, Там же, 119, 1266 (1921).
70. C. O. Gerfen, Univer. Microfilms Pub. № 2678, Ann. Arbor. Mich., 113 (1951).

71. A. D. Mitchell, J. Chem. Soc., 125, 564 (1924).
72. A. D. Mitchell, Там же, 123, 629 (1923).
73. А. Ф. Богоявленский, Уч. зап. Казанского ун-та им. В. И. Ульянова-Ленина, 100, 69 (1940).
74. Г. С. Воздвиженский, А. Ф. Герасимов, Ж. русского физ.-хим. общества, 62, 409 (1930).
75. A. Brenner, G. Riddel, Res. Nat. Bur. Stand., 37, 31 (1946); 39, 385 (1947).
76. R. R. Pahud, Chimet. Ind., 87, 759 (1962).
77. J. R. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds, Monsanto Chemical Company, St. Louis, Missouri, v. 11, 1961.
78. К. М. Горбунова, А. В. Никифорова, Физико-химические основы процесса химического никелирования, Изд-во АН СССР, М., 1960.
79. J. R. Van Wazer, Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publishers, N. Y., v. 10, 1953, стр. 488—494.
80. J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans Green and Co., London, v. 8, 1928, стр. 879.
81. B. Topley, B. Raistrick, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, Longmans Green and Co, London, v. 9, 1947, стр. 502—508.
82. Z. Uhlir, S. Schoole, J. Benes, Chem. Prum., 8, 291 (1958).
83. J. Novotny, V. Penel, Там же, 8, 301 (1958).
84. И. В. Стержнев, Э. М. Моргунова, Е. Л. Габова, ЖПХ, 34, 953 (1963).
85. И. В. Стержнев, Э. М. Моргунова, Е. Л. Габова, Там же, 34, 1873 (1963).
86. Германский пат. 442210 (1927); ЖПХ, 40, 274 (1962).
87. Японск. пат. 43621. Заявка 10.7.67; публикация 24.12.71; РЖХим, 19Л44П, 1972.
88. Швейцарск. пат. 322980 (1957); ЖПХ, 40, 274 (1962).
89. Швейцарск. пат. 322981 (1957); ЖПХ, 40, 274 (1962).
90. Швейцарск. пат. 360378 (1962); ЖПХ, 40, 274 (1962).
91. Франц. пат. 1155025 (1956); ЖПХ, 40, 274 (1962).
92. Франц. пат. 1181938 (1957); ЖПХ, 40, 274 (1962).
93. Франц. пат. 155025 (1958); ЖПХ, 40, 274 (1962).
94. Франц. пат. 1152431 (1958); ЖПХ, 40, 274 (1962).
95. Франц. пат. 1164005 (1958); ЖПХ, 40, 274 (1962).
96. Франц. пат. 1202859 (1958); ЖПХ, 40, 274 (1962).
97. Франц. пат. 1240383 (1959); ЖПХ, 40, 274 (1962).
98. Франц. пат. 1256459 (1961); ЖПХ, 40, 274 (1962).
99. Итальянск. пат. 456918 (1950); ЖПХ, 40, 274 (1962).
100. Итальянск. пат. 556786 (1957); ЖПХ, 40, 274 (1962).
101. Пат. ФРГ 1029809 (1959); ЖПХ, 40, 274 (1962).
102. Пат. ФРГ 1078552 (1960); ЖПХ, 40, 274 (1962).
103. Пат. ФРГ 1119237 (1961); ЖПХ, 40, 274 (1962).
104. Пат. ФРГ 1112054 (1961); ЖПХ, 40, 274 (1962).
105. Пат. ФРГ 1145588 (1963); ЖПХ, 40, 274 (1962).
106. Амер. пат. 2938770 (1960); ЖПХ, 40, 274 (1962).
107. Амер. пат. 2977192 (1961); ЖПХ, 40, 274 (1962).
108. Голландск. пат. 102461 (1962); ЖПХ, 40, 274 (1962).
109. Э. М. Моргунова, Т. Д. Авербух, ЖПХ, 40, 274 (1962).
110. Ван Везер, Фосфор и его соединения, М., ИЛ, т. 1, 1962.
111. Э. М. Моргунова, Т. Д. Авербух, ЖПХ, 40, 1660 (1967).
112. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., ИЛ, 1954.
113. N. F. Bright, T. Carson, Can. J. Techn., 31, 221 (1953).
114. R. Engel, Compt. rend., 129, 518 (1899).
115. Л. С. Маянц, Е. И. Матросов, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1, 546 (1965).
116. K. S. Gupta, J. K. Gupta, J. Chem. Soc., (A) 1970, 256.
117. B. Gerard, D. Mireille, C. r. Acad. Sci., 272, 1866 (1971).
118. Л. В. Митрофанова, В. Н. Медведков, Б. В. Ерофеев, Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та им. В. И. Ленина, 464, 120 (1971).
119. Р. И. Новоселов, В. И. Белеванцев, ЖНХ, 17, 1001 (1972).
120. D. A. Everest, J. Chem. Soc., 1952, 2945.
121. J. Pokorny, Chem. zvesti, 19, 628 (1965).
122. В. В. Серебренников, Химия редкоземельных элементов, Изд. Томского ун-та, т. 1, Томск, 1969, стр. 378.
123. Т. Г. Швалова, Г. А. Серякова, А. Т. Малинина, Сб. науч. тр. Кузбас. политехн. ин-та, 52, 34 (1973).
124. М. А. Порай-Кошиц, Л. А. Асланов, В. М. Ионов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1450.
125. Н. С. Полуэктов, Р. С. Лауэр, С. Ф. Огниченко, ЖНХ, 8, 2133 (1970).
126. J. H. Espenson, D. F. Dustin, Inorg. Chem., 8, 1760 (1969).

127. J. H. Espenson, D. E. Binau, Там же, 5, 1365 (1966).
128. W. B. Simpson, Chem. Commun., 1967, 1100.
129. J. Deabriges, Bull. soc. chim. France, 2, 485 (1970).
130. A. Anton, Analyt. Chem., 37, 1422 (1965).
131. F. Ephraim, A. Schärer, Ber., 61B, 2161 (1928).
132. D. A. Everest, J. Chem. Soc., 1952, 1670.
133. D. A. Everest, Там же 1951, 2903.
134. R. Rudnicki, J. Kolitowska, Roczn. ch., 42, 21 (1968).
135. P. S. Poskorim, Inorg. and Nucl. Chem. Letters, 5, 933 (1969).
136. Н. А. Суворовская, Ю. С. Кузнецова, Науч. сообщен. ин-та горн. дела им. А. А. Скочинского, 1969, стр. 47.
137. J. R. McClosky, Plating, 51, 689 (1964).
138. А. А. Дьяков, Р. Г. Розенблюм, Заводск. лабор., 30, 1216 (1964).
139. R. L. Kaushik, R. Prosad, J. Ind. Chem. Soc., 46, 923 (1969); РЖХим. 24Г114 (1969).
140. В. И. Волохова, Р. С. Вахидов, А. И. Лукьяница, Заводск. лабор., 39, 932 (1973).
141. J. P. Randin, H. E. Hintermann, J. suisse horlog, Ed. suisse, 1972, № 11—12, 325.
142. В. К. Сидельников, С. П. Жулебина, А. Н. Ягубец, Изв. АН Молд. ССР, сер. физ.-техн. и мат. наук, 1969, № 3, 84.
143. S. K. Mishra, J. K. Gupta, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1643 (1967).
144. Г. Шарло, Методы аналитической химии, «Химия». М.—Л., 1965, стр. 866.
145. J. R. Pound, J. Chem. Soc., 1942, 307.
146. D. Kőszegi, E. Salgó, Z. anal. Chem., 150, 262 (1956).
147. M. N. Sastri, C. Kalidas, Rec. trav. Chim., 74, 1045 (1955).
148. K. B. Rao, G. G. Rao, Z. anal. Chem., 147, 279 (1955).
149. G. G. Rao, K. B. Rao, Там же, 154, 333 (1956).
150. Реактивы и препараты для лабораторных работ, неорганические. Технические условия. Стандартиздат, М., 1957, стр. 97.
151. M. N. Sastri, C. K. Kalidas, Rec. trav. Chim., 75, 1122 (1956).
152. R. Swaroop, G. K. Gupta, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 7, 851 (1972).
153. P. Svehla, Chem. Průmysl, 15, 668 (1965).
154. K. Holeček, Bezporoudove niclování. Stud. zprava, 82008/7, 1960.
155. А. А. Сутягина, К. М. Горбунова, М. О. Глазунов, ДАН, 147, 1133 (1962).
156. A. Brenner, D. E. Couch, E. K. Williams, J. Res. Natl. Stand., 44, 109 (1950).
157. G. E. Zamar, Iron Age, 171, № 24, 115 (1953).
158. W. Blum, Can. Metals, 15, № 5, 52 (1952).
159. S. Sebek, B. Machánová, Chem. Prům., 15, 307 (1965).
160. A. Brenner, D. E. Couch, E. K. Williams, Пат. США 264322 (1953); В. Везер, Фосфор и его соединения, т. 1, М., ИЛ, 1962.
161. T. H. Bonn, D. C. Wendell, Пат. США 2644787 (1953); В. Везер, Фосфор и его соединения, т. 1, М., ИЛ, 1962.
162. A. Berg, L. Cari-Mantraud, Monit. Sci., 14, 271 (1893).
163. M. Paguelin, L. Joly, Compt. rend., 86, 1505 (1878).
164. M. Paguelin, L. Joly, J. pharm. chim., 28, 314 (1878).
165. P. Schulz, Arch. exp. Pathol., 18, 174 (1884).
166. G. Polk, Pharm. J., 5, 425 (1874).
167. T. Panzer, Untersuch. Nahr. und Genussm., 5, 11 (1902).
168. П. К. Норкус, Р. М. Марквичене, Тр. АН ЛитССР, Б, 51, № 4, 85 (1967).

Киевский государственный педагогический институт им. А. М. Горького