

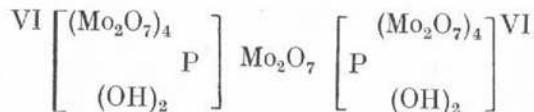
Е. А. НИКИТИНА, О. Н. СОКОЛОВА и И. И. АНГЕЛОВ

К ПОЛУЧЕНИЮ ЛЮТЕОФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

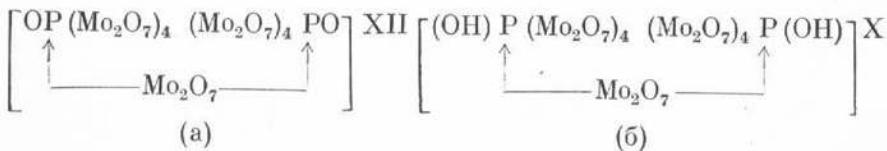
ВВЕДЕНИЕ

Обширная зарубежная литература, посвященная изучению предельных гетерополикислот, как известно, не дает однозначного ответа на важнейшие вопросы строения этих сложных соединений; такие понятия, как их основность, координационное число центральных атомов, природа внутрисферных заместителей, рассматриваются с различных и противоречивых точек зрения. И если предельные насыщенные гетерополикислоты изучены еще недостаточно, то область непредельных гетерополикислот исследована еще в значительно меньшей степени, а между тем исследования в этой области необходимы для создания общей теории строения гетерополикислот [1]. Первым объектом изучения мы выбрали лютеофосфорномолибденовую (в дальнейшем будем писать л. ф. м.) кислоту и ее соли как соединения, достаточно устойчивые и поэтому пригодные для необходимых физико-химических измерений.

Координационное учение позволяет нам рассматривать л. ф. м. кислоту как двуядерный комплекс с мостиком или во внешней (Миолаты) [2] или во внутренней сфере (Розенгейм) [3]. Первому представлению соответствует структурная формула



Для второй формулы возможны две структуры (а) и (б):



Выполненное одним из нас, совместно с А. С. Кокуриной [4], исследование в области кремневольфраматов позволяет, повидимому, считать оксоформу более вероятной.

Вопрос об основности л. ф. м. кислоты является спорным. Эффраим и Гершфиркель [5] описали ее 12-замещенную соль рубидия; соединения калия и натрия были получены один раз в виде 6-замещенных солей; Розенгейм [6] описал один раз 12-замещенную соль гуанидина. Изучение эквивалентной электропроводности при нейтрализации показало, что минимум электропроводности кислоты отвечает введению 8 эквивалентов

едкого натра; из этих измерений, как будто бы, следует заключить, что л. ф. м. кислота восьмiosновна. Таким образом, если основность л. ф. м. кислоты является спорной, то вопрос о строении внутренней сферы соединения в литературе вообще не обсуждался.

Получению соединения посвящено две работы. Так, Керманн [7] установил, что при длительном (до 6 мес.) стоянии растворов предельной насыщенной фосфорномолибденовой (в дальнейшем будем писать н. ф. м.) кислоты $H_7[Mo_2O_7]_6$, в которую прибавлена H_3PO_4 (при комнатной температуре), наблюдается медленный ее переход в лютеоформу. Избыток H_3PO_4 ускоряет реакцию, однако в целом процесс обратим; полное превращение н. ф. м. кислоты в л. ф. м. практически невозможно. Керманн впервые выделил л. ф. м. кислоту при следующих условиях: к смешанному раствору н. ф. м. и л. ф. м. кислот он прибавлял хлористый калий, полученный л. ф. м. калий в спиртовом растворе обрабатывался серной кислотой, сульфат калия высаживался эфиrom; после испарения спирта и эфира выделялись расплывающиеся оранжево-красные кристаллы л. ф. м. кислоты; малый выход соединения и трудность отделения его от вязкого маточного раствора не позволили Керманну сделать его анализ. Впервые оно было проанализировано Элиасом [8].

Розенгейм получал л. ф. м. кислоту из фосфата и молибдата аммония, растворенных в воде и затем упаренных досуха; полученные сухие соли обрабатывались царской водкой для окисления NH_4 -группы; после этого л. ф. м. кислота растворялась в воде, отфильтровывалась от небольшого осадка молибденовой кислоты, которая возникала в результате частичного разложения л. ф. м. комплекса, упаривалась сначала в вакууме при 40°, а затем изотермически над H_2SO_4 в эксикаторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нашей первой задачей была проверка получения л. ф. м. кислоты по способу Керманна, установившего медленный (около месяца) переход н. ф. м. кислоты в л. ф. м. в растворе, содержащем некоторый избыток фосфорной кислоты. На полное превращение требуется несколько месяцев. Керманн не указывает, каким образом он фиксировал момент превращения насыщенной кислоты в л. ф. м., и предполагает, что большие, чем это требуется по расчету, количества фосфорной кислоты ускоряют превращение в лютеоформу.

Во всех наших опытах исходная н. ф. м. кислота готовилась из H_3PO_4 и MoO_3 по способу, разработанному ранее одним из нас [9].

В первой серии опытов мы изучали превращение н. ф. м. кислоты в лютеоформу при 15—25° без добавления фосфорной кислоты. Мы пользовались растворами н. ф. м. кислоты 20 и 40%-ной концентрации; растворы помещали в штотовские колбы, защищали ватой от попадания пыли и оставляли стоять; по мере испарения к ним добавляли воду для сохранения постоянства объема.

По истечении 4—6 мес. (даже $2\frac{1}{2}$ лет) во всех растворах еще было значительное количество н. ф. м. кислоты, что контролировалось пробой на н. ф. м. кислоту и образованием осадка н. ф. м. аммония (аммонийная соль л. ф. м. кислоты легко растворима).

Следует отметить, что количество н. ф. м. кислоты заметно колебалось в зависимости от температуры помещения; содержание именно н. ф. м. кислоты в растворе возрастало, если температура комнаты поднималась.

Во второй серии опытов мы изучали возникновение л. ф. м. кислоты в растворах н. ф. м. кислоты непосредственно после синтеза ее из H_3PO_4 .

и MoO_3 , не подвергавшейся ни обработке эфиром, ни кристаллизации. В таких растворах содержание H_3PO_4 в 1.65 раза больше, чем это требуется для кислоты $\text{H}_7[\text{P}(\text{MoO}_2\text{O}_7)_6]$, так как обычно не весь MoO_3 вступает в реакцию. Этими опытами мы установили, что превращение основной массы насыщенной кислоты в условиях избытка H_3PO_4 происходит значительно быстрее, чем в растворах н. ф. м. кислоты.

В третьей серии опытов мы непосредственно синтезировали л. ф. м. кислоту из H_3PO_4 и MoO_3 по уравнению



Для каждого опыта бралось 160 г MoO_3 , 9.1 г H_3PO_4 , 0.5 л воды; из этого количества не вступало в реакцию около 35% MoO_3 ; за этот счет в растворе создавался избыток H_3PO_4 в 1.8 раза по отношению н. ф. м. кислоты; несмотря на такой избыток, в растворе преобладала н. ф. м. кислота. Этот избыток H_3PO_4 заметно ускорял переход в лютейформу; лишь незначительные количества н. ф. м. кислоты сохранялись в растворе через $1-1\frac{1}{2}$ мес. стояния.

Получение кристаллической л. ф. м. кислоты из этих, стоявших длительное время, растворов посредством изотермической кристаллизации не дало положительных результатов, так как происходило частичное разложение комплекса с выделением H_2MoO_4 , затем раствор застывал в стекловидную массу; растворенная в воде стекловидная масса содержала значительные количества н. ф. м. кислоты; следовательно, при изотермической кристаллизации происходил обратный процесс превращения л. ф. м. кислоты в н. ф. м. кислоту.

В дальнейшем мы проверили возможность получения л. ф. м. кислоты через калийную соль по Керманну. Опыт заключался в следующем: к смешанному раствору л. ф. м. и н. ф. м. кислот прибавляли раствор хлористого аммония; вся насыщенная кислота выпадала в осадок в виде нерастворимого н. ф. м. аммония. Из фильтрата, содержащего теперь только л. м. ф. кислоту, при прибавлении сухого хлористого калия, был выделен кристаллический л. ф. м. калий в виде мелких желтых кристаллов; он был хорошо отжат, промыт ледяной водой и высущен на воздухе. Анализ соли в подсчете на безводный состав приведен в табл. 1.

Таблица 1
Результаты анализа л. ф. м. калия

	Найдено (в %)	Вычислено для $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3$ (в %)
P_2O_5	4.70	4.70
K_2O	9.59	9.37
MoO_3	85.71	85.92

Для приготовления свободной кислоты 20 г полученной соли были растворены в воде (1 : 1), к раствору было прибавлено 150 мл этилового спирта, 1.1 мл H_2SO_4 (уд. в. 1.825) и 180 мл эфира; выпавшие кристаллы сернокислого калия были отфильтрованы и раствор л. ф. м. кислоты помещен в эксикатор для изотермической кристаллизации. Через 2—3 дня стояния выделился небольшой осадок H_2MoO_4 , который был отфильтрован, а из фильтрата через 7—8 дней стояния выделились оранжево-красные кристаллы л. ф. м. кислоты. Наряду с кристаллами на дне чашки был

заметен небольшой осадок H_2MoO_4 (следы незначительного разложения л. ф. м. кислоты). Фильтрат после отделения первой фракции кристаллов л. ф. м. кислоты снова кристаллизовался изотермически и при выделении значительного осадка H_2MoO_4 закристаллизовался нацело. Качественная проба в этих кристаллах второй фракции указала на значительное количество н. ф. м. кислоты. В этом опыте мы получили выход чистой л. ф. м. кислоты в первой фракции, равный 24.8%, и во второй фракции около 75% л. ф. м. кислоты, значительно загрязненной н. ф. м. кислотой.

Анализ кристаллов фракции 1: найдено при пересчете на безводный состав P_2O_5 5.20%; MoO_3 94.80%; вычислено по формуле $P_2O_5 \cdot 18 MoO_3 : P_2O_5$ 5.20%; MoO_3 94.80%.

Проделанная работа показала, что по способу Керманна может быть выделена л. ф. м. кислота. Однако серьезными недостатками метода являются малый выход соединения, продолжительность операций, значительный расход спирта и эфира.

Нашей дальнейшей задачей была проверка метода Розенгейма. В качестве исходных веществ мы применяли $(NH_4)_2HPO_4$ с действующим началом 99.45% и *n*-молибдат аммония с содержанием MoO_3 80.8%. Для опытов были взяты 13.3 г фосфата аммония и 158.7 г *n*-молибдата аммония, 400 мл воды и 25 мл 10%-ного амиака. Раствор упаривали досуха на водяной бане, затем сухие соли из чашки переносили в колбу с обратным холодильником и окисляли царской водкой при нагревании до полного разрушения NH_4 -группы (проба с реагентом Несслера); затем раствор освобождали от следов азотной кислоты повторным выпариванием с соляной кислотой, а от последней посредством выпаривания с водой; наконец, раствор был выпарен досуха; 120 г сухого осадка были растворены в 100 мл воды, получено 145 мл раствора уд. в. 1.586 (20°) с содержанием н. ф. м. кислоты 30.5%. Этот раствор упаривался при 40° и остаточном давлении 15—20 мм в течение 4 час. Практически при этой операции мы не наблюдали уменьшения его объема, содержание насыщенной кислоты слегка снизилось до 29.18%, повидимому, за счет того процесса превращения н. ф. м. кислоты в лютеосоединение, которое самопроизвольно идет в любом растворе н. ф. м. кислоты, как на это указывал Керманн.

Далее раствор кристаллизовался изотермически. Выпавшие через 11 дней кристаллы, как показал анализ, состояли главным образом из н. ф. м. кислоты. Из анализа маточного раствора видно, что содержание в нем н. ф. м. кислоты было меньше, чем в кристаллах, и составляло 11.07%.

Последующие опыты, в которых после упаривания в тех же условиях разрежения кристаллизация велась в изотермических условиях, привели к получению стекловидных масс, в которых качественная проба обнаруживала преобладающее количество насыщенной кислоты.

В следующем опыте упариванию в вакууме был подвергнут более разбавленный раствор уд. в. 1.19. По достижении уд. в. 1.41 упаривание раствора было прекращено, и определение содержания насыщенной кислоты показало на ее значительное снижение.

В дальнейшем лютеокислота синтезировалась из H_3PO_4 и MoO_3 ; раствор с уд. в. 1.18 стоял 2 недели, в нем осталось 3.65% н. ф. м. кислоты. При упаривании в тех же условиях обнаружилось кипение при $32-36^\circ$; в результате 5-часового упаривания раствор имел уд. в. 1.3; содержание насыщенной кислоты в нем уменьшилось до 0.05%; упаривание на другой день, тоже в продолжение 5 час., дало возможность получить раствор с уд. в. 1.47, однако при этом добавочном упаривании количество н. ф. м. кислоты возросло до 0.23%; при изотермической кристаллизации была выделена стекловидная масса, наблюдалось частичное разложение л. ф. м.

кислоты с образованием H_2MoO_4 ; в стекловидной массе количество н. ф. м. кислоты было больше, чем в том растворе, который при изотермической кристаллизации превратился в стекловидную массу.

В табл. 2 даются результаты опытов получения лютеокислоты по способу Розенгейма; из приведенных данных видно, что количество н. ф. м. кислоты уменьшается при упаривании раствора в вакууме.

Нами было проведено большое число опытов упаривания растворов, содержащих л. ф. м. и н. ф. м. кислоты при указанных выше условиях. Мы установили, что при упаривании до уд. в. 1.40 количество н. ф. м. кислоты уменьшается. При более глубоком упаривании растворов происходит увеличение содержания н. ф. м. кислоты, ускоряется обратный процесс — разложение лютеоформы в исходную кислоту и удаление воды из раствора происходит медленно. Таким образом, по методу Розенгейма нам не удалось приготовить чистый индивидуальный препарат л. ф. м. кислоты в кристаллическом виде.

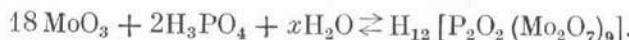
Таблица 2

Результаты опытов получения л. ф. м. кислоты по Розенгейму
 (упаривание смешанных растворов н. ф. м. и л. ф. м. кислот велось
 при 40° и остаточном давлении 15—20 мл; содержание насыщенной
 кислоты в исходном растворе было 2.1%)

Объем исходного раствора (в мл)	Удельный вес раствора	Продолжительность упаривания (в часах)	После упаривания раствор имел		Содержание насыщ. ф. м. кислоты (в %)
			объем (в мл)	удельный вес	
300	1.2	3	300	1.2	1.3
250	1.2	4	180	1.32	0.45
150	1.32	4	120	1.40	0.25
110	1.40	3	110	1.40	0.27
100	1.40	4	96	1.49	0.43

По существу между методами Керманна и Розенгейма нет принципиальной разницы, ибо в основе обоих способов лежит один и тот же обратимый процесс перехода н. ф. м. кислоты в л. ф. м. кислоту в водном растворе.

В результате проведенных опытов мы остановились на следующем методе работы. Л. ф. м. кислота готовилась нами из фосфорной кислоты и молибденового ангидрида



Одновременно с этой реакцией в растворе идет и другая реакция



Между обеими образовавшимися кислотами через некоторое время устанавливается равновесие.

В колбу загружают 160 г молибденового ангидрида, 12 мл 68%-ной фосфорной кислоты и 500 мл воды. Реакционную смесь кипятят в течение 3—3½ часа при перемешивании, причем объем смеси следует поддерживать постоянным.

Указанные выше реакции не доходят до конца, и около 60 г MoO_3 (~37%) не вступает в реакцию; этот MoO_3 употребляют для дальнейших

синтезов. Отфильтрованный от невошедшего в реакцию MoO_3 раствор вливают в колбу, закрывают ватой и оставляют стоять на 15—17 дней; в течение этого времени основная масса н. ф. м. кислоты переходит в лютеоформу, и в растворе устанавливается равновесие



Содержание н. ф. м. кислоты в реакционной смеси к этому моменту составляет приблизительно 1—1.5%. Дальнейшей операцией является осаждение этой н. ф. м. кислоты хлористым аммонием в виде нерастворимой аммонийной соли; после этого в растворе остаются л. ф. м. кислоты и небольшое количество хорошо растворимого л. ф. м. аммония.

Из полученного раствора л. ф. м. кислота экстрагируется эфиром; на каждые 100 мл раствора л. ф. м. кислоты берется 35 мл эфира и 45 мл соляной кислоты уд. в. 1.19, охлажденных льдом; соляная кислота добавляется порциями по 4—5 мл. При взбалтывании растворов в делительной воронке эфират л. ф. м. кислоты оседает на дно в виде тяжелого масла яркооранжевого цвета. Эфират сливаются на большие часовые стекла или в чашки Петри, и кислота кристаллизуется на воздухе.

Так как в ряде опытов было найдено, что полученная из эфирата л. ф. м. кислота содержит примесь небольшого количества н. ф. м. кислоты, то нами было введено вторичное осаждение н. ф. м. кислоты хлористым аммонием и повторное извлечение л. ф. м. кислоты эфиром. Для вторичной экстракции на каждые 70 мл раствора прибавляется 30 мл эфира и 40 мл соляной кислоты; в результате выход препарата после вторичной очистки составляет 55—57% вступившего в реакцию молибденового ангидрида.

В табл. 3 приводятся анализы полученных нами образцов л. ф. м. кислоты.

Таблица 3

Результаты анализов л. ф. м. кислоты, получаемой из MoO_3 и H_3PO_4

	Найдено (в %)	Пересчитано на безводную соль (в %)	Вычислено по формуле (в %)
P_2O_5	4.54; 4.46; 4.46; 4.78	5.32; 5.04; 5.00; 5.24	5.20
MoO_3	80.35; 85.84; 84.76; —	94.18; 96.9; 95.06; —	94.80
H_2O	14.68; 11.41; 10.84; 8.81		

Полученные образцы л. ф. м. кислоты не содержали примеси н. ф. м. кислоты.

В заключение мы выяснили влияние концентрации H_3PO_4 : 1) на степень использования молибденового ангидрида в реакции, 2) на скорость превращения н. ф. м. кислоты в лютеоформу и 3) на величину выхода кристаллической л. ф. м. кислоты.

Для выяснения влияния H_3PO_4 на степень использования MoO_3 мы провели ряд синтезов л. ф. м. кислоты в присутствии различных количеств H_3PO_4 . Результаты опытов приведены в табл. 4.

Из таблицы видно, что по мере увеличения концентрации H_3PO_4 возрастает количество MoO_3 , вступающего в реакцию, и возрастает скорость превращения н. ф. м. кислоты в лютеоформу.

Таблица 4

**Влияние концентрации H_3PO_4 на степень использования MoO_3
при синтезе л. ф. м. кислоты**

№ опыта	Взято для полу- чения		Имеется в растворе		Исполь- зование MoO_3 (в %)	100%-ной H_3PO_4 (в г) на 100 г MoO_3	Вычисление количество H_3PO_4 для MoO_3 , находищее- гося в рас- творе (в г)	Избыток H_3PO_4 против вычис- ленного (в %)
	MoO_3 (в г)	H_3PO_4 уд. в. 1.5 (в мл)	MoO_3 (в г)	100%-ной H_3PO_4 (в г)				
1	160	12	100	11.68	62.5	11.68	7.56	154.4
2	160	17	110	16.54	68.75	15.03	8.32	180.7
3	160	23	120	22.38	75.00	18.65	9.07	205.7
4	160	30	128	29.19	80.00	22.80	9.68	235.5
5	160	36	132	35.03	82.50	26.54	9.98	265.9

Для систематического изучения влияния концентрации фосфорной кислоты на скорость превращения н. ф. м. в лютеосоединение мы приготовили л. ф. м. кислоту по разработанному нами методу; отфильтрованный от непрореагировавшего молибденового ангидрида раствор имел уд. в. 1.168; в 1 л этого раствора содержалось MoO_3 192.77 г, H_3PO_4 25.12 г; следовательно, на 100 г MoO_3 в растворе приходилось 13.03 г H_3PO_4 . Из этого раствора были приготовлены четыре пробы по 300 мл каждая; в три из них была дополнительна введена H_3PO_4 , четвертая служила эталоном для сравнения; состав растворов приведен в табл. 5.

Таблица 5

**Влияние концентрации H_3PO_4 на скорость процесса превращения
н. ф. м. кислоты в лютеоформу**

Состав раствора	Раствор 1	Раствор 2	Раствор 3	Раствор 4
Добавлено H_3PO_4 к 300 мл раствора исходного	*			
$H_3PO_4/100$ г MoO_3	13.03	3.710	8.777	18.83
Избыток H_3PO_4 (в %) по отношению к вычисленному для 100 г	172	257	373	603
Н. ф. м. кислоты (в %)	4.12	310	1.59	0.48

Все четыре раствора стояли в лаборатории при 15—25°. Через 19 дней стояния было определено содержание насыщенной ф. м. кислоты и выделена эфиром л. ф. м. кислота. Результаты приводятся в последней графе табл. 6.

При анализе определялась сумма окислов; в кристаллах, полученных в 4-м опыте, наблюдалось расплывание, и сами кристаллы не удалось подсушить. Таким образом, если избыток H_3PO_4 повышает скорость превра-

Таблица 6

Влияние концентрации H_3PO_4 на выход кристаллической л. ф. м. кислоты

№ рас- твора	г H_3PO_4	% насыщ. кислоты	Выход л. ф. м. кислоты в г на 1 л
	100 г MoO_3		
1	13.02	4.12	124.89
2	19.45	3.40	123.58
3	28.21	1.59	115.93
4	45.60	0.48	

щения н. ф. м. кислоты в лютеоформу, большой избыток H_3PO_4 нежелателен, так как затрудняет получение соединения в чистом виде; оптимальной концентрацией для скорейшего превращения н. ф. м. кислоты в лютеоформу является содержание H_3PO_4 28.2 г/100 г MoO_3 .

Нашей последней задачей было выяснение оптимальной концентрации для получения л. ф. м. кислоты в кристаллическом виде после экстрагирования ее эфиром.

Для этой цели по разработанному нами методу был приготовлен 1 л смешанного раствора л. ф. м. и н. ф. м. кислот; анализ показал в растворе содержание MoO_3 185.8 г/л и H_3PO_4 24.53 г/л. К 0.5 л этого раствора было прибавлено 13.57 мл 68.02%-ного раствора H_3PO_4 ; 0.5 л было оставлено стоять в неизменном состоянии. Через 19 дней стояния из обеих проб было взято по 200 мл раствора и проведено первое экстрагирование л. ф. м. кислоты эфиром. Из первой пробы (содержание H_3PO_4 28.2 г/100 г MoO_3) было выделено 15 г кристаллической л. ф. м. кислоты, из второй пробы выделено 16 г того же соединения. Полученные препараты были растворены в 70 мл воды каждый, причем для осаждения из них следов н. ф. м. кислоты к ним было прибавлено по 1 мл насыщенного раствора хлористого аммония. Через 18 час. стояния осадки ф. м. аммония были отфильтрованы и полученные растворы вторично экстрагированы эфиром. Из первой пробы (с добавленной H_3PO_4) было выделено 9.256 г кристаллической кислоты, содержание MoO_3 в полученных кристаллах составляло по анализу 8.60 г, что соответствует выходу на MoO_3 46.39%.

Из второй пробы было выделено 10.11 г кристаллической л. ф. м. кислоты при общем содержании MoO_3 в полученных кристаллах 9.40 г; выход препарата по расчету на MoO_3 составлял 50.39%.

Проведенные опыты показывают, что в присутствии больших количеств H_3PO_4 в растворе превращение н. ф. м. кислоты в л. ф. м. идет быстрее, но выход препарата снижается. Повидимому, в процессах экстрагирования и последующего осаждения хлористым амmonием в растворе происходит обратное превращение лютеокислоты в насыщенную. Эти опыты еще раз подтверждают, что наиболее благоприятные условия для получения л. ф. м. кислоты создаются при загрузке в 160 г MoO_3 0.5 л воды и 13—14 мл 68.02% раствора H_3PO_4 .

ВЫВОДЫ

1. Проверено получение л. ф. м. кислоты по Керманну с переходом через л. ф. м. калий; выход препарата составляет 24.5% от вычисленного.
2. Проверено получение л. ф. м. кислоты по Розенгейму; в условиях описанных автором, получаются препараты с примесью н. ф. м. кислоты, не образующие оформленных кристаллов и застывающие в виде стекла.

3. Разработан метод получения л. ф. м. кислоты из MoO_3 и H_3PO_4 .

4. Установлено, что реакция образования л. ф. м. кислоты из н. ф. м. обратима; при повышении температуры равновесие смещается в сторону образования н. ф. м. кислоты; в момент равновесия при комнатной температуре содержание н. ф. м. кислоты составляет $1-1\frac{1}{2}\%$.

5. Установлено, что равновесное состояние с минимальной концентрацией н. ф. м. кислоты, в условиях разработанного нами метода, достигается через 15—19 дней, а не через 5—6 мес., как указано в литературных источниках.

6. Изучено влияние концентрации H_3PO_4 на степень использования MoO_3 в реакции, на скорость превращения н. ф. м. в л. ф. м. кислоту и на выход последнего соединения в кристаллическом виде.

Поступило в редакцию
2 июня 1949 г.

Институт
Химических реагентов

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Никитина. Успехи химии **8**, 890 (1939).
2. Miolatti. J. f. prakt. Chem. (2), **77**, 419 (1908).
3. Rosenheim. Z. f. anorg. Chem. **91**, 82 (1915).
4. Е. А. Никитина и А. С. Кокурин. ЖХХ **19**, 967 (1949).
5. Ephraim u. Hirschfinkel. Z. f. anorg. Chem. **65**, 238 (1910).
6. Rosenheim. Z. f. anorg. Chem. **91**, 101 (1915).
7. Kehrmann. Z. f. anorg. Chem. **7**, 406 (1894).
8. Elias. Диссертация по Розенгейму. Z. f. anorg. Chem. **91**, 97 (1915).
9. Е. А. Никитина. ЖПХ **8**, 341 (1938).