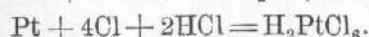
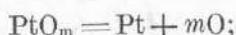
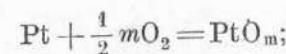


В. Г. ТРОНЕВ и С. М. БОНДИН

## О ДЕЙСТВИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НА БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ВОЗДУХА

(Предварительное сообщение)

В литературе неоднократно указывалось на возможность частичного растворения золота, платины, палладия и даже родия, иридия и рутения в соляной кислоте в присутствии воздуха. Большинство этих указаний относится, разумеется, к более легко растворимым в царской водке металлам, как золото, палладий и платина. Так, например, Fairley наблюдал частичное растворение Pt и Au в соляной кислоте в присутствии перекиси водорода и частично растворял осажденную водородом смесь платиновых металлов Pd, Pt и Rh путем многократной обработки концентрированной HCl в присутствии воздуха. Mellot и Бертло наблюдали следы растворения платиновой черни в соляной кислоте в присутствии воздуха. Spring, Hanriot и Raoult, McCaughey констатировали факты растворимости золота в соляной кислоте в присутствии воздуха. Matignon исследовал действие соляной кислоты и кислорода на все благородные металлы. Он указывает, что для получения нескольких граммов  $H_2PtCl_6$  обработкой прокаленной платиновой тубки соляной кислотой в присутствии воздуха необходимо потратить много недель. Matignon проводил также опыты растворения Au, Pd, Ru, Ir, Rh и Os, причем на основании этих опытов пришел к выводу, что смесь HCl и O<sub>2</sub> действует на все платиновые металлы. Действительно, качественно им доказано, что все благородные металлы при повышенной температуре частично переходят в раствор при действии HCl и O<sub>2</sub>. Далее следует отметить заметку проф. Васильева в 1930 г. о растворимости платины в соляной кислоте в присутствии воздуха. Васильев случайно получил из остатков платиновую чернь, которая оказалась частично растворимой в HCl в присутствии воздуха, с образованием  $H_2PtCl_6$ . Механизм этой реакции автором изображается следующим образом:



Так же как и Matignon, Васильев объясняет растворение платины в HCl в присутствии O<sub>2</sub> образованием активного хлора при окислении HCl кислородом воздуха.

Положение о том, что при действии HCl на благородные металлы происходит в принципе явление, аналогичное происходящему при растворении этих металлов в царской водке, подтверждается рядом фактов успешной замены азотной кислоты другими окислителями. Так, Zappi предложил, вместо царской водки, применять для растворения платины смесь HCl и HClO<sub>3</sub>; Rudnick и Cooke разработали метод приготовления H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, не содержащей окислов азота, путем растворения платиновой непрокаленной черни в HCl с добавкой перекиси водорода. Во всех этих случаях механизм растворения платины, естественно, сводится к образованию активного хлора из HCl под влиянием окислителей.

Более подробное изучение механизма действия кислот на Pt и Au с точки зрения электрохимических потенциалов производили Watts и Whipple. Они ставили, в частности, опыты по изучению скорости растворения Pt и Au в различных чистых кислотах (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) и в тех же кислотах в присутствии окислителей (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaClO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, KBr, CrO<sub>3</sub>) и напали, что Au и Pt очень медленно и незначительно растворяются в разбавленных кислотах, даже в присутствии сильных окислителей. В более крепких кислотах (80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, концентрированная H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 15% HCl) в присутствии окислителей и при повышенной температуре (до 80—150°) растворение идет быстрее, причем добавка хлоридов и бромидов к смеси кислоты и окислителя ускоряет растворение золота.

Наблюдавшееся авторами большое различие в скорости растворения Au в царской водке и галоидоводородных кислотах с окислителями, по сравнению со скоростью растворения его в других кислотах с окислителями, указывает, повидимому, на существование основного различия между механизмами растворения Au царской водкой и другими кислотами. Авторы считают, что нет оснований предполагать более быстрое вытеснение золотом H<sub>2</sub> из HCl по сравнению с другими кислотами; следовательно, легкое и быстрое растворение Au в HCl в смеси с окислителями и, в частности, в царской водке показывает, что здесь нет замещения водорода золотом. Начальная стадия реакции — окисление водорода соляной кислоты, после чего растворение можно представить как соединение золота с хлором *in statu nascendi* или как электростатическое притяжение ионов золота и хлора. Выделяя на основании своих опытов Au и Pt в особый класс металлов в отношении природы их растворения в кислотах, в зависимости от их теплот образования и потенциалов, авторы отмечают, что Au и Pt с трудом растворяются в кислотах даже в присутствии окислителей, причем авторы не проводят принципиальной разницы между действием HCl с окислителями и действием царской водки на эти металлы.

Как видно из этого краткого обзора литературных данных, вопрос о возможности быстрого и полного растворения благородных металлов в кисло-

так тесно связан с необходимостью выяснения целого ряда теоретических вопросов, касающихся механизма и кинетики взаимодействия особого класса металлов, не вытесняющих водорода, с кислотами в присутствии окислителей.

Применение высоких давлений с целью изучения скоростей взаимодействия этих металлов с кислотами в широком диапазоне температур, чего не имели возможности сделать предыдущие исследователи, а также сравнительное изучение механизма растворения в соляной кислоте не только Au и Pt, но и практически нерастворимых в царской водке благородных металлов, например Ir, Rh, Ru и Os, позволило бы сделать некоторые теоретические, а, возможно, и практические выводы по вопросам взаимодействия с кислотами этого особого по растворимости в кислотах класса металлов. В настоящем предварительном сообщении приводятся результаты некоторых опытов по растворению Pt, Rh и Ir в соляной кислоте под давлением воздуха.

#### ДЕЙСТВИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НА ПЛАТИНУ В ПРИСУТСТВИИ ВОЗДУХА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

При постановке опытов мы исходили из того бесспорного положения, что не имеется принципиальной разницы в механизме взаимодействия платины с царской водкой и с соляной кислотой в присутствии окислителей. В том и другом случае растворение платины в конечном счете сводится к взаимодействию платины с хлором *in statu nascendi*, получающимся при окислении HCl кислородом азотной кислоты или воздуха. Отсюда следует, что основными факторами, определяющими скорость растворения платины в соляной кислоте, должны быть следующие: а) дисперсность платины и величина поверхности соприкосновения ее с раствором HCl и, следовательно, с Cl; б) концентрация соляной кислоты; в) концентрация кислорода и, следовательно, давление воздуха и г) температура.

В такой последовательности и были поставлены ориентировочные опыты.

##### а) Влияние поверхности соприкосновения платины с HCl на скорость растворения

Поверхность соприкосновения реагирующих твердого вещества и жидкости, как это известно из литературных данных о растворимости вообще, является одним из решающих условий для скорости растворения. С этой точки зрения следует учитывать как величину частиц самого металла, так и распределение этих частиц в жидкой фазе, которое определяется скоростью размешивания.

Следующие опыты иллюстрируют влияние этих условий.

**Опыт 1.** Взята навеска 0,5922 г платиновой черни, вытесненной водородом под давлением из чистого раствора  $H_2PtCl_6$ . Навеска помещена в стеклянную пробирку с 25 см<sup>3</sup> крепкой HCl (уд. в. 1,19), разбавленной

25 см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>O. Пробирка закрыта стеклянным колпачком, вставлена в стальной стакан — обычную бомбу высокого давления, в которой поддерживалось 50 атм. давления воздуха. Затем бомба помещалась в масляный термостат и выдерживалась в течение 16 час. при температуре 150° С. После указанного промежутка времени бомба разинчивалась и вынималась пробирка с раствором. По цвету можно было судить, что в раствор перешло некоторое количество Pt. Действительно, отфильтровав нерастворившуюся чернь, нашли уменьшение ее веса до 0.552 г. Из фильтрата, после выпаривания HCl и растворения в воде, осажден хлороплатинат аммония, который после прокаливания дал 0.07 г Pt. Следовательно, за 16 час. при 150° в 50 см<sup>3</sup> разбавленной (1 : 1) HCl без размешивания растворилось 0.07 г Pt-черни, т. е. 11.6% от взятой навески.

**Опыт 2.** Взята навеска Pt-черни, 0.5974 г. Условия опыта те же, что и в опыте 1. Температура 150°, давление воздуха 50 атм., концентрация HCl 1 : 1, но опыт проведен в автоклаве с мешалкой, со скоростью размешивания в 500—600 об/мин. При этом в раствор перешло только за 6 час. (вместо 16 час. в опыте 1) 0.5317 г Pt, что составляет 89% от взятой навески.

Такое же значительное ускорение растворения под влиянием размешивания имеет место и при применении платиновой губки. Например, в опыте 3 из навески 0.56 г платиновой губки, полученной прокаливанием чистого (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> в токе Н<sub>2</sub>, растворилось в 50 см<sup>3</sup> HCl (1 : 1) за 22 часа при температуре 150° и давлении воздуха в 50 атм. без размешивания только 7.4%, а при размешивании за меньшее время (6 часов) в тех же условиях в опыте 4 растворилось 70.1%. Таким образом, размешивание является одним из необходимых условий для создания более равномерного течения процесса растворения по всему объему жидкой фазы. Без размешивания реакция происходит, повидимому, только на очень малой поверхности раздела твердой и жидкой фаз, так как вся платиновая чернь постепенно собирается на дне пробирки. Этим объясняется медленное растворение как черни, так и губки без размешивания. Роль газообразной фазы — давления воздуха, естественно, будет при этом очень незначительна, поскольку скорость растворения определяет поверхность соприкосновения твердой и жидкой фаз. Однако и роль воздуха, хотя сравнительно второстепенная, все же имеет некоторое значение, как показывают дальнейшие опыты.

#### б) Влияние давления воздуха на скорость растворения платины в соляной кислоте

Опыты проведены в простой бомбе, без размешивания. Результаты даны в табл. 1. Навеска около 0.5 г Pt-губки; объем HCl 50 см<sup>3</sup>.

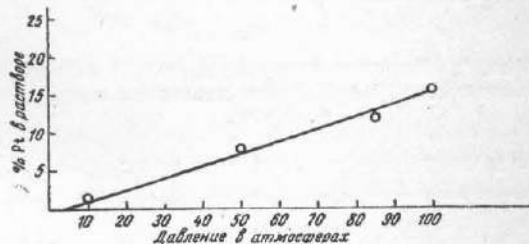
Из сводки и из фиг. 1 видно, что скорость растворения находится в прямой зависимости от давления воздуха. Это указывает на то, что увеличение концентрации кислорода повышает, как и следовало ожидать, скорость растворения платины в соляной кислоте.

Таблица 1

№ опыта	Давление воздуха, атм.	Температура, ° С	Концентрация HCl	Продолжительность опыта в часах	% растворившейся платины
5	10	150	6 N	22	4.3
6	50	150	6 N	22	7.6
7	85	150	6 N	22	12
8	100	150	6 N	22	16.7

в) Влияние концентрации HCl на скорость растворения платины в ней при 50 атм. давления воздуха

Дальнейшие опыты ставились в автоклаве с мешалкой, где скорость растворения Pt, по сравнению со скоростью в простой бомбе без размешивания, приведены в табл. 2 и на фиг. 2.



Фиг. 1. Влияние давления воздуха на растворение Pt в HCl при 150°С.

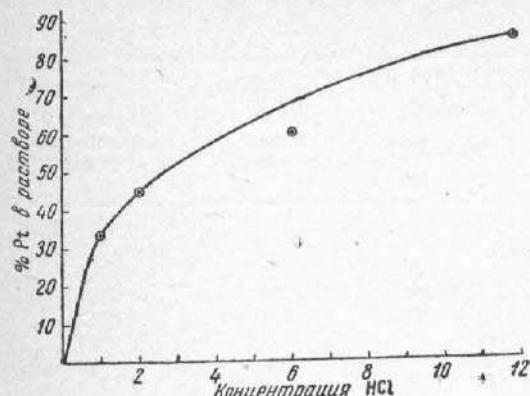
более значительна. Результаты опытов растворения платины в соляной кислоте различной концентрации, при прочих равных условиях опыта (павеска Pt в 1 г, объем растворителя 50 см<sup>3</sup>, при 100° С и 50 атм.), приведены в табл. 2 и на фиг. 2.

Таблица 2

№ опыта	Концентрация HCl	Продолжительность опыта в часах	% Pt в растворе	Примечание
9	1 N	6	34	
10	2 N	6	45.6	
11	6 N	6	60.4	$K = 0.0023$
12	12 N	6	88.9	$K = 0.0023$
13	13 N	48	99.4	
14	6 N	2	36.6	$K = 0.0038$
15	6 N	4	59.2	
16	6 N	12	80.5	$K = 0.0026$
17	6 N	24	87.3	$K = 0.0015$

Как видно из сводки и фиг. 2, с повышением концентрации HCl сильно ускоряется растворимость Pt в ней. При температуре 100° и давлении воздуха в 50 атм. за 6 часов, при одинаковых условиях размешивания, в 1 N HCl растворяется 34% Pt, в 2 N — 45.6%, в 6 N — 60.4%, в 12 N — 88.9%.

Как показывает опыт 13, полного растворения платины не удалось достичь за 48 час. в 12 N HCl. Это, повидимому, объясняется тем, что



Фиг. 2. Влияние концентрации HCl на растворимость Pt в HCl под давлением воздуха в 50 атм.

только концентрация платины. Оказывается, что величина константы скорости уменьшается по мере увеличения времени реакции:

$$\begin{array}{ll} \text{при } 2 \text{ часах } K = 0.0038 \\ \text{» } 6 \text{ » } K = 0.0023 \\ \text{» } 12 \text{ » } K = 0.0026 \\ \text{» } 24 \text{ » } K = 0.0015. \end{array}$$

Возможно, что на уменьшение скорости растворения влияет, кроме величины частиц платины, неучитываемое нами изменение, хотя и незначительное, концентрации HCl в процессе растворения, имея в виду, что часть HCl расходуется на коррозию хромоникелевой стали автоклава, в котором находится стеклянный стакан с реагирующими веществами.

#### г) Влияние температуры на растворение Pt в HCl под давлением воздуха

Как известно, с повышением температуры равновесие диконовского процесса  $2\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$  смещается в сторону образования свободного хлора. Поскольку механизм растворения Pt в HCl в присутствии O<sub>2</sub> сводится, по всей вероятности, к взаимодействию Pt с активным хлором, следует ожидать, что повышение температуры явится наиболее важным фактором скорости растворения платины, при прочих одинаковых условиях.

Таблица 3

№ опытов	Давление воздуха	Темпера- тура, °С	Концентра- ция HCl	Продолжи- тельность опыта в часах	% Pt в растворе
18	50 атм.	25	6 N	6	10.5
19	50 »	50	6 N	6	17.7
20	50 »	100	6 N	6	60.4
21	50 »	150	6 N	6	89
22	50 »	150	12 N	20	100

к концу реакции остаются наиболее крупные зерна платиновой губки и поверхность взаимодействия Pt с HCl сильно уменьшается, несмотря на размешивание. Такое объяснение подтверждается сравнением величин констант скорости реакции, рассчитанных условно, по уравнению мономолекулярной реакции, имея в виду, что концентрации HCl и кислорода, а следовательно, и Cl практически остаются почти неизменными и меняется

В табл. 3 и на фиг. 3 приведены результаты нескольких опытов при различных температурах, от 25 до 150°. Опыты проводились, как и все прежние, с Pt-тубкой, в автоклаве с мешалкой.

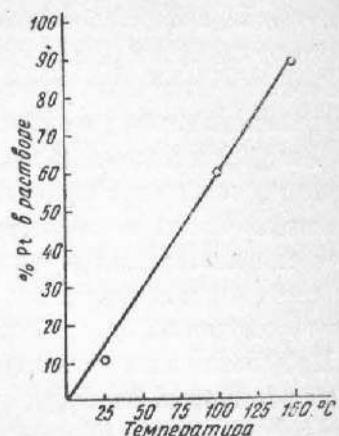
Как видно из приведенных данных опытов 18, 19, 20 и 21, с повышением температуры скорость растворения Pt в 6 N HCl, при прочих одинаковых условиях, растет прямо пропорционально увеличению температуры в изученных пределах.

При дальнейшем повышении температуры можно ожидать, конечно, не только увеличения скорости растворения платины до известного предела температуры, но и обратного процесса — термического распада солей платины. В дальнейшем мы надеемся найти этот предел и изучить скорость обратного процесса — гидротермического распада растворенных солей платины под давлением воздуха и инертных газов.

Поставленный в заключение опыт 22 показывает, что при 150° можно увеличением продолжительности опыта и концентрации HCl добиться полного растворения Pt в HCl под давлением воздуха.

#### ДЕЙСТВИЕ HCl НА БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ Au, Pd, Pt, Ir и Rh В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Как указывалось уже в кратком обзоре литературных данных, некоторые благородные металлы, в особенности те, которые растворяются в царской водке, можно растворить в HCl в присутствии других окислителей и, в частности,  $H_2O_2$ . Так, например, Rudnick и Cooke полностью растворяли непрокаленную платиновую чернь при нагревании в смеси концентрированной HCl и перекиси водорода. Оказывается, что не только непрокаленная Pt-чернь, но и прокаленная платиновая губка сравнительно быстро растворяется в HCl с  $H_2O_2$ , даже при комнатной температуре. Необходимым условием, ускоряющим растворение, является хорошее размешивание. Так, в нашем опыте павеску Pt-тубки в 10 г удалось растворить в 100 см<sup>3</sup> концентрированной HCl с добавкой отдельными порциями 20 см<sup>3</sup> пергидроля за 2 часа при 25° С. Навеска Pt-черни в 0.1 г растворяется еще быстрее при условии размешивания. Так же быстро растворяются при размешивании Pd и Au (порошкообразные) в HCl с добавкой небольших количеств перекиси водорода. Растворение Pt, Pd и Au в HCl в присутствии  $H_2O_2$  выгодно отличается от растворения этих металлов в царской водке, во-первых, тем, что идет при размешивании очень быстро, и, во-вторых, тем, что в полученному растворе не содержится окислов азота, как в случае ра-



Фиг. 3. Влияние температуры на скорость растворения Pt в HCl под давлением воздуха в 50 атм.

створения в царской водке, когда необходимо несколько раз вышаривать раствор с HCl и H<sub>2</sub>O для удаления окислов азота. Более подробное изучение условий растворения этих металлов в HCl в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> позволит заменить длительную операцию растворения в царской водке более простым и быстрым методом. Далее, представлялось интересным испытать действие соляной кислоты в присутствии окислителей на нерастворимые в царской водке металлы, в частности, на иридий и родий. После соответствующей очистки длительным и многократным нагреванием проб Ir и Rh с царской водкой, когда прекратилось окрашивание царской водки и в раствор больше не переходил ни Ir, ни Rh, были взяты навески их для растворения в HCl с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> под давлением воздуха, так как при атмосферном давлении и кипячении растворить их не удается.

Предварительные данные опытов действия HCl с добавкой H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> под давлением воздуха на Ir и Rh приведены в табл. 4. Опыты ставились как в простой бомбе без размешивания, так и в автоклаве с мешалкой, в стеклянной пробирке или фарфоровом стакане. Для более детального исследования необходима аппаратура из кислотоупорного материала, поэтому приведенные данные являются только ориентировочными.

Таблица 4  
Действие HCl и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> под давлением воздуха на Rh и Ir

№ опыта	Навеска металла	Объем HCl, см <sup>3</sup>	Добавлено H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , см <sup>3</sup>	Давление воздуха, атм.	Температура, °C	Продолжительность опыта, в часах	% металла в растворе	Примечание
1	0.76 г Rh	50	5	50	200	3	31	Без размешивания, в пробирке
2	10.87 г Rh	500	20	20	200	43	29	Без размешивания, в фарфоровом стакане
3	7.19 г Rh	500	20	20	300	10	нет	Без размешивания, на поверхности пленка металлическ. Rh
4	1.8 г Ir	500	20	20	200—250	6	73	Без размешивания
5	15 г Ir	500	50	50	200—250	46	43,3	Без размешивания

Как видно из предварительных данных в сводке 4, Rh и Ir растворяются в HCl в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> под давлением воздуха при температуре 200—250°. Все указанные опыты проводились без размешивания, и поэтому скорость растворения незначительна. Применяя размешивание, можно во много раз ускорить растворение. Следует отметить на основании опыта 3, что, повидимому, при повышении температуры выше какого-то предела, будет происходить не растворение Rh, а обратный процесс — термический распад солей родия, с образованием металла. Характерно в этом опыте образование металлической пленки на поверхности жидкости и стенах пробирки.

Было предположено, что эта пленка Rh — вторичного происхождения, т. е. образовалась так, что сперва Rh, находившийся на дне сосуда, растворился при более низкой температуре, затем при дальнейшем нагревании до 300° соль родия термически разложилась, с образованием пленки металла на стенах реакционного сосуда. Такое объяснение подтверждается нашими специально поставленными опытами по гидротермическому распаду солей родия и иридия в солянокислой среде (табл. 5).

Таблица 5

Гидротермический распад солей родия и иридия в солянокислых растворах

N <sup>o</sup> опыта	Объем раствора соли	Rh или Ir в исходном растворе (г)	Концентрация свободной HCl в растворе	Давление воздуха или азота	Температура, °C	Продолжительность опыта в часах	Результаты
1	50 см <sup>3</sup> Na <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub>	0,2 г Rh	без HCl	35 атм. воздуха	300	3	Осадка нет, раствор без изменений
2	»	»	6N HCl	»	300	3	Раствор бесцветный, Rh металлический в осадке
3	»	0,151 г Rh	Концентрированная HCl	20 атм. азота	300	2	Раствор бесцветный, Rh в осадке
4	»	»	»	»	275	3	То же
5	»	»	»	»	275	1 ч. 30 м.	Раствор розовый, 19,4% в осадке
6	»	»	»	»	250	2	Раствор без изменений
7	»	»	»	20 атм. воздуха	250	2	То же
8	»	»	»	»	250	12	Раствор бесцветный, Rh в осадке
9	»	»	»	»	250	12	То же
10	»	»	»	»	200	12	Раствор без изменения
11	50 см <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	0,038 г Ir	6N HCl	35 атм. воздуха	300	3	В осадке часть Ir (0,01 г)
12	от предыдущего опыта	»	»	»	300	3	В осадке весь Ir, раствор бесцветный
13	50 см <sup>3</sup>	»	Концентрированная HCl	20 атм. азота	300	3	Осадка нет, Ir в растворе
14	»	»	»	20 атм. воздуха	300	12	Раствор бесцветный, в осадке весь Ir
15	50 см <sup>3</sup> CuCl <sub>2</sub>	0,8 г Cu	6N HCl	35 атм. воздуха	300	3	Осадка нет

Из приведенных в сводке 5 данных о распаде растворенных солей родия и иридия можно заключить, что родиаты и иридаты в солянокислых растворах при температуре от 200 до 300° распадаются под давлением как азота, так и воздуха.

Скорость распада увеличивается с повышением температуры. Таким образом, для растворения родия и иридия в соляной кислоте необходимо найти такую температуру, при которой не происходило бы распада солей и в то же время растворение шло бы с достаточной скоростью.

Возможно, что при каждой температуре между этими противоположными процессами — гидротермическим распадом солей и растворением металлов, — хотя они и идут с различной скоростью, устанавливается динамическое равновесие по закону действующих масс. К сожалению, в условиях наших опытов не удавалось получить данных о существовании такого равновесия, так как часть соляной кислоты тратилась на коррозию стенок автоклава. В кислотоупорном автоклаве мы надеемся подойти ближе к равновесному состоянию и изучить кинетику как растворения, так и гидротермического разложения растворов солей различных благородных металлов.

Для сравнения, в сводке 5 приведен один опыт с раствором  $\text{CuCl}_2$ , который при тех же условиях, как и растворы Rh и Ir, не подвергается гидротермическому разложению в солянокислой среде.

В заключение следует отметить, что в 1936 г. опубликованы аналогичные результаты по растворению золота и гидротермическому распаду солянокислых растворов золота в работе Ogrizlo, с которыми мы ознакомились по реферату в Brit. Chem. Abstr. за 1936 г. после того, как было написано настоящее сообщение.

### ВЫВОДЫ

1. Изучено действие соляной кислоты на платиновую чернь и губку под высоким давлением воздуха и, в частности, влияние следующих факторов: а) размешивания, б) концентрации соляной кислоты, в) давления воздуха и г) температуры. Найдено, что при некоторых условиях можно полностью растворить как платиновую чернь, так и прокаленную платиновую губку в соляной кислоте под давлением воздуха.

2. Установлено предварительными опытами, что благородные металлы — Au, Pd, Pt, Rh и Ir — растворяются в соляной кислоте с добавкой перекиси водорода при соответствующих условиях температуры и давления.

3. Предварительные опыты по гидротермическому разложению растворов солей родия и иридия в присутствии соляной кислоты под давлением азота и воздуха указывают на существование равновесия при растворении благородных металлов в соляной кислоте.

Исследование продолжается.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Fairley. Ber. 8, 1600 (1875); J. Chem. Soc. 31, 1 (1877).
2. Willm. Ber. 18, 629 (1881).
3. Matignon. C. r. 134, 149 (1902); C. r. 137, 1051 (1903).
4. Mallet. J. Am. Chem. Soc. 25, 430 (1901).
5. Berthelot. C. r. 138, 1297 (1904).

6. Spring. Z. anorg. Chem. 1, 240 (1893).
7. Hanriot и Raoult. Bull. Soc. Chem. (4) 13, 261 (1913).
8. McCaugney. J. Am. Chem. Soc. 33, 1261 (1909).
9. Zappi. Analit. Fis. Quim. Argentina. 3, 68 (1915).
10. Watts a. Whipple. Trans. Amer. Electrochem. Soc. 32, 257 (1917).
11. Васильев. Записки Казанского университета, стр. 989 (1930).
12. Rudnick a. Cooke. J. Am. Chem. Soc. 39, 633 (1917).
13. Ogruzlo Econ. geol. 30, 400, 1935; реферат в Brit. Chem. Abstr., 1088 (1935).

(Поступило в редакцию 29 января 1937)

