

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Б. ЗАБОРЕНКО, М. Б. НЕЙМАН и В. И. САМСОНОВА

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ИОДА МЕЖДУ KJ И KJO₃ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

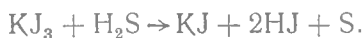
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 29 XI 1948)

Данные о скорости реакции изотопного обмена позволяют судить о строении соединений и о прочности химических связей. А. С. Полесницкий⁽¹⁾ и А. А. Гринберг⁽²⁾ установили, что периферические атомы комплексов легко обмениваются с одноименными атомами или ионами. Наоборот, обмена центральными атомами, как правило, не происходит. Не имеет места также обмен атомами, находящимися в различных валентных состояниях. С этой точки зрения невозможен обмен иода между KJ и KJO₃, что и было экспериментально подтверждено в работах^(1, 3-7). Заметный обмен обнаружил С. З. Рогинский⁽³⁾, лишь сплавив соли при температуре около 500° С.

Мы считаем, что обмен атомами между различными молекулами может идти со скоростью, изменяющейся в широких пределах в зависимости от внешних условий. В частности, легко рассчитать, что на 10⁰/₀ обмен иода по реакции $KJ + KJO_3 \rightleftharpoons KJ + KJO_3$ при температуре 100° потребовалось бы около 3 лет, если принять, что энергия активации этого процесса равна 30 000 кал/моль. Мы склонны были объяснить отрицательный результат, полученный в предыдущих работах, тем, что нагревание растворов производилось при сравнительно низких температурах (не выше 100°) в течение короткого времени. Последнее обстоятельство объяснялось тем, что в работах применялся ⁵³J¹²⁸ с T = 25 мин.

Настоящая работа была поставлена для проверки нашего предположения. Мы рассчитывали обнаружить заметный обмен иода между KJ и KJO₃, применяя долго живущий изотоп иода и проводя реакцию при температурах выше 100°. Нагревание растворов KJ и KJO₃ производилось в запаянных ампулах, помещенных в автоклав с водой. При этом приблизительное равенство внутреннего и внешнего давлений паров воды устраняло возможность разрыва ампул. В качестве меченых атомов применялась смесь долго живущих изотопов радио-иода, выделявшаяся по способу, предложенному В. Г. Хлопиным с сотрудниками⁽⁸⁾.

Активированный иодистый калий получался путем обмена между активированным иодом и иодистым калием. Образующийся при этом комплекс KJ₃ восстанавливался сероводородом согласно реакции:



После освобождения раствора от сероводорода и серы HJ нейтрализовался едким калием. Активность осажденного из раствора AgJ измерялась на счетчике Гейгер—Мюллера.

Для разделения анионов мы осаждали J' раствором $AgNO_3$ в аммиачной среде. Осадок AgJ мы отфильтровывали, после чего JO_3' в фильтрате восстанавливали сернистой кислотой. Получившиеся ионы J' мы осаждали в виде иодистого серебра. Результаты опытов по проверке методики разделения приведены в табл. 1.

Таблица 1
Проверка методики разделения
смеси $KJ + KJO_3$
(по весу осадков)

№№ пп.	Взято в г		Найдено в г	
	KJ	KJO_3	KJ	KJO_3
1	0,0803	0,1090	0,0794	0,110
2	0,0803	0,1090	0,0797	0,110
3	0,0803	0,1090	0,0800	0,110
4	0,0803	0,1090	0,0800	0,108

Как видно из табл. 1, избранный нами метод разделения дает удовлетворительные результаты. Чтобы убедиться в пригодности этого метода для разделения активных солей, мы произвели ряд опытов со смесями KJ и KJO_3 , приготовленными при комнатной температуре. В табл. 2 для примера приведены результаты двух опытов, подтверждающих надежность нашей методики разделения.

Таблица 2
Проверка методики разделения KJ и KJO_3
(по радиоактивности)

№№ пп.	Время в час.	Активность иодистого серебра		
		свидетель, имп/мин	иодистый калий, имп/мин	иодновато- кислый калий, имп/мин
1	20	280	298	0
	50	126	126	0
	60	108	110	0
	90	80	73	0
2	10	210	220	0
	30	151	151	0
	50	112	120	0
	100	70	70	0

Изучение реакции обмена производилось при температурах 100, 200, 250 и 300°. Для опыта в пробирки вводились определенные количества растворов активированного KJ и неактивного KJO_3 известной концентрации. После нагревания в течение определенного времени смеси подвергались разделению и активность осадков AgJ измерялась на счетчике. В табл. 3 приводятся, для примера, результаты измерений активности осадков, полученных в опытах при 250°.

В согласии с нашими предположениями, обмен при 250° идет сравнительно быстро. Как видно из табл. 3, через 2 часа 33%, а через 4 часа 40% активности иодида переходит в иодат. Это отвечает 58 и 82% от величин, соответствующих статистическому распределению. Скорость обмена сильно зависит от pH среды. В одном из опытов при 250° в смесь был добавлен КОН, причем pH оказалось равным 4. В этом случае иод не выделялся и обмен не имел места.

Таблица 3

Распределение активности между иодидом и иодатом калия при 250° С

№№ пп.	Продолжит. нагревания в час.	Время от начала измерения в час.	Активность иодида, имп/мин	Активность иодата		Суммарная активность, имп/мин	Активность свидетеля, имп/мин
				имп/мин	%		
1	2	25	155	74	32,3	229	259
		50	104	52	33,2	156	178
		75	83	42	33,5	125	144
		100	71	35	33,0	106	125
		125	63	31	33,0	94	107
		150	59	29	33,0	88	96
		175	53	26	33,0	79	90
			Среднее	33,0			
2	4	26	223	152	40,4	375	415
		36	170	112	39,5	282	317
		72	74	48	39,0	122	140
				Среднее	39,6		

Реакция обмена $KJ + KJO_3 \rightleftharpoons KJ + KJO_3$ является обратимой бимолекулярной реакцией. Если обозначить концентрации KJO_3 , KJ , ΣJ и ΣO_3 , соответственно, a , b , c и x , то скорость реакции обмена выразится следующим образом:

$$dx/dt = ka(c - x) - kbx = k[ac - (a + b)x].$$

Отсюда

$$k = -\frac{2,3}{t(a+b)} \lg \left[1 - \frac{x}{c} \left(1 + \frac{b}{a} \right) \right].$$

Это выражение и применялось для вычисления константы скорости реакции обмена. Поскольку концентрации меченых атомов в иодиде и иодате входят в выражение константы в виде отношения, при вычислениях можно пользоваться отношением активности иодата к суммарной активности. В табл. 4 приведены результаты опытов по изучению степени обмена.

Таблица 4

Определение степени обмена при различных температурах

№№ пп.	Т-ра в °С	Продолжит. нагревания в час.	Концентрация		Активность				Степень обмена $\frac{x}{c}$	$y = \frac{x}{c} \left(1 + \frac{b}{a} \right)$
			KJO_3 мол/л	KJ мол/л	KJO_3 имп/мин	KJ имп/мин	ΣJ имп/мин	имп/мин		
1	100	28	0,143	0,120	0	171	171	190	0	0
2	200	20	0,143	0,122	12	76	88	90	0,14	0,26
3	250	2	0,143	0,109	75	152	227	249	0,33	0,58
4	250	4	0,143	0,150	152	223	375	415	0,40	0,82
5*	250	2	0,143	0,109	0	225	225	249	0	0
6	300	3,5	0,143	0,143	86	86	172	189	0,50	1,00
7	300	3,5	0,143	0,143	93	98	191	211	0,49	0,98

* Раствор содержал 0,0001 мол/л КОН.

Пользуясь данными, приведенными в табл. 4, можно вычислить константу скорости реакции при 250°. Из опытов №№ 3 и 4 для константы получаются значения 1,76 и 1,45 л/мол·час (в среднем 1,6 л/мол·час). Приняв, что стерический фактор близок к единице и, следовательно, $k = \frac{N_A}{1000} \sigma^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} e^{-E/RT}$, найдем, что энергия активации равна 32 000 кал/мол. Константы скорости обмена при различных температурах, вычисленные по найденному значению k , приводятся в табл. 5.

Таблица 5

Значение констант скоростей
реакций обмена при различных
температурах

T, °C . . .	100	200	250	300
k, л/мол·час	0,27·10 ⁻⁴	0,068	1,6	27

Вычисленные по этим значениям констант величины $y = f(t)$ изображены на рис. 1 в виде кривых, на которые хорошо ложатся наши экспериментальные точки.

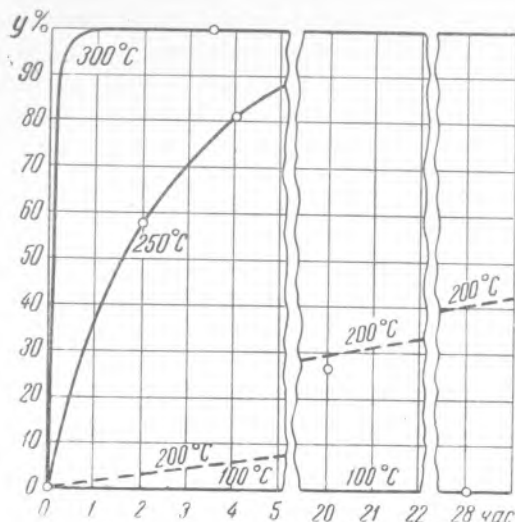


Рис. 1. Кинетика реакции обмена $KJ + KJO_3$ при различных температурах

Полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о правильности наших представлений о возможности изотопного обмена. Можно не сомневаться, что не только в изученном нами примере, но и в других аналогичных случаях, для которых обмен до сих пор считался невозможным, на самом деле он может быть обнаружен при подходящих температурных условиях.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Полесицкий, ДАН, 24, № 6 (1939). ² А. А. Гринберг и Ф. М. Филиппов, ДАН, 31, 453 (1941). ³ Н. Е. Брежнева и С. З. Рогинский, Усп хим., 7, 10, 1503 (1938). ⁴ D. E. Hull, C. H. Schiflett and S. C. Lind, J. Am Chem Soc., 58, 535 (1936). ⁵ M. Guillottet B. Goldschmidt, Bull. Soc. Chem. [5], 3, 2371 (1936). ⁶ G. Seaborg, Science, 105, 4, № 2727, 349 (1947). ⁷ P. Sue, C. R., 212, 6, 231 (1941). ⁸ В. Г. Хлопин, М. А. Пасвик-Хлопина и Н. Ф. Волков, ДАН, 24, № 9 (1939).