

В. Д. ИОНИН, А. Ф. ЛУКОВНИКОВ, М. Б. НЕЙМАН и Ан. Н. НЕСМЕЯНОВ

**ОБ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ ФОСФОРА МЕЖДУ  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 17 V 1949)

В практике разделения изотопов при введении их в молекулы различных соединений и при исследовании характера и прочности химических связей большое значение имеет изучение реакций изотопного обмена.

В ряде исследований (1-4) было показано, что атомы, занимающие центральное положение в молекулах, не вступают в реакции обмена в водных растворах. Однако можно ожидать, что в некоторых системах при повышении температуры такой обмен делается возможным. И действительно, одним из авторов (5) настоящей работы обмен в системе  $\text{KJ} + \text{KJO}_3$  был обнаружен при проведении опытов в водном растворе в области температур 200—300°. Было показано, что константа скорости этой реакции меняется в указанном интервале температур от 0,068 до 27 л/мол. час.

В настоящей работе был исследован обмен атомов фосфора в водных растворах двух пар смесей: гипофосфит — фосфат и фосфит — фосфат при температурах от 100 до 380°. Опыты проводились с радиоактивным изотопом фосфора  $\text{P}^{32}$  в виде  $\text{H}_3\text{P}^{32}\text{O}_4$ .

Гипофосфит приготавливался кипячением водно-спиртового раствора едкого натра с желтым фосфором. Очистка производилась перекристаллизацией из водно-спиртового раствора. Фосфористая кислота приготавливалась нагреванием треххлористого фосфора со щавелевой кислотой. Свежеприготовленные препараты содержали 0,2—0,4% фосфорной кислоты. Однако современем процентное содержание  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в препаратах возросло до 12—15%. Содержание фосфорной кислоты в препаратах определялось перед каждым приготовлением растворов и учитывалось при составлении смесей.

1. Методика разделения смесей. Для разделения смесей  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  очень удобным оказался метод последовательного осаждения фосфорной, а затем фосфористой (или фосфорноватистой) кислот магнезиальной смесью в виде магний-аммоний-фосфата из растворов, подкисленных соляной кислотой.

К раствору добавлялось несколько капель 1 N HCl и магнезиальная смесь, после чего производилось осаждение аммиаком. В этих условиях осаждался фосфат-ион, и гипофосфит и фосфит оставались в растворе. Затем осадок собирался на фильтр диаметром 3 см, помещенный в воронку Бюхнера. Фильтрат обрабатывался бромом (бромная вода или, еще лучше, несколько капель жидкого брома) до появления желтого окрашивания раствора, причем гипофосфит и фосфит окислялись до фосфорной кислоты. Затем раствор нагревался до исчезновения

желтой окраски, и образовавшийся при окислении фосфат осаждался магниезиальной смесью.

Полнота разделения смесей гипофосфит — фосфат и  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  была проверена весовым путем. Данные по проверке методики разделения смесей весовым путем приведены в табл. 1.

Таблица 1

Проверка методики разделения смесей  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$

| Взято в г                 |                           | Найдено в г               |                           | Взято в г               |                         | Найдено в г             |                         |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ | $\text{H}_3\text{PO}_4$ | $\text{H}_3\text{PO}_3$ | $\text{H}_3\text{PO}_4$ | $\text{H}_3\text{PO}_3$ |
| 0,1257                    | 0,1072                    | 0,1248                    | 0,1052                    | 0,1941                  | 0,1652                  | 0,1918                  | 0,1656                  |
| 0,1257                    | 0,1072                    | 0,1251                    | 0,1066                    | 0,1941                  | 0,1652                  | 0,1925                  | 0,1647                  |
| 0,1257                    | 0,1072                    | 0,1254                    | 0,1085                    | 0,1941                  | 0,1652                  | 0,1928                  | 0,1645                  |
| 0,2514                    | 0,2144                    | 0,2527                    | 0,2194                    | 0,3882                  | 0,3304                  | 0,3824                  | 0,3290                  |
| 0,2514                    | 0,2144                    | 0,2507                    | 0,2155                    | 0,3882                  | 0,3304                  | 0,3828                  | 0,3288                  |

Как видно из табл. 1, выбранный нами метод разделения смесей гипофосфит — фосфат и фосфит — фосфат с помощью магниезиальной смеси дает вполне удовлетворительные результаты.

Для того чтобы удостовериться в полноте осаждения активных солей, мы производили разделение смесей активного фосфата и неактивного фосфита (и гипофосфита) указанным выше методом. Полученные фильтры вместе с осадками мы наклеивали на целлулоидные подложки и смачивали раствором целлулоида в ацетоне. Далее определялась активность осадков с помощью счетчика Гейгера-Мюллера. Результаты наблюдений сведены в табл. 2.

Таблица 2

Проверка полноты разделения по радиоактивности.  $T = 20^\circ$

| Время от смешения до разделения в днях | Активность осадков $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ в имп/мин. |                           |                           |           |                         |                         |
|--|--|---------------------------|---------------------------|-----------|-------------------------|-------------------------|
|  | Свидетель  | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ | Свидетель | $\text{H}_3\text{PO}_4$ | $\text{H}_3\text{PO}_3$ |
| 2                                      | —  | —                         | —                         | 346       | 327                     | 0                       |
| 4                                      | 195  | 176                       | 0                         | 298       | 272                     | 0                       |
| 4                                      | 195  | 182                       | 0                         | —         | —                       | —                       |
| 8                                      | 138  | 124                       | 0                         | 264       | 258                     | 0                       |
| 8                                      | 138  | 127                       | 0                         | —         | —                       | —                       |

Этими опытами доказывается полнота разделения смесей и полнота выделения активности из растворов.

2. Исследование обмена. Исследование обмена фосфора в смесях  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  мы проводили в водных растворах при температурах от  $100$  до  $380^\circ$ .

Равные объемы растворов (1, 0,25 или 0,1 моля)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  запаивались в кварцевые ампулы. Ампулы помещались в специально изготовленные стальные бомбы, рассчитанные на давление 300 атм. Чтобы предотвратить разрыв ампул, в бомбы наливалось небольшое количество воды. Схематическое изображение бомбы с помещенной ампулой приведено на рис. 1. Бомбы нагревались в печи, снабженной терморегулятором.

После нагревания в течение определенного времени (до 80 час.) бомбы быстро охлаждались погружением в холодную воду, ампулы вскрывались и производилось разделение с помощью магниезиальной смеси. Активность полученных осадков определялась с помощью

счетчика Гейгера-Мюллера. Результаты определения активности осадков в системе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_2$  приведены в табл. 3.

Таблица доказывает полное отсутствие обмена фосфора между гипофосфитом и фосфатом вплоть до  $280^\circ$ , когда в смеси уже не удается обнаружить гипофосфит. Контрольные опыты весовым методом показывают, что начиная с  $280^\circ$  гипофосфит в растворе быстро окисляется в фосфорную кислоту и осаждается вместе с фосфит-ионом.

Для системы  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  были получены аналогичные результаты по обмену атомами фосфора и по окислению фосфористой кислоты при высоких температурах. Эти результаты приведены в табл. 4.

Дальнейшие опыты проводились в присутствии  $\text{NaOH}$  или  $\text{HCl}$ . Добавки  $\text{NaOH}$  в количестве до 0,0005 моля значительно ускоряют окисление  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  в фосфорную кислоту. Уже при  $195^\circ$  ни  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , ни  $\text{H}_3\text{PO}_3$  не обнаруживаются. Добавки  $\text{HCl}$  в количестве от 0,0005 до 0,001 моля к смеси повышают устойчивость гипофосфитов. В этом случае гипофосфиты можно осадить после продолжительного нагревания даже при  $300^\circ$ . Осадки, полученные из гипофосфита в смеси, выдержанной при  $300^\circ$ , также не обнаруживают активности, что говорит об отсутствии обмена фосфора и при этой температуре. Результаты исследования добавок  $\text{NaOH}$  и  $\text{HCl}$  приведены в табл. 5.

Описанные опыты показывают, что обмен фосфором между  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а также между  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  не идет с измеримой скоростью даже в области температур  $250-300^\circ$ .

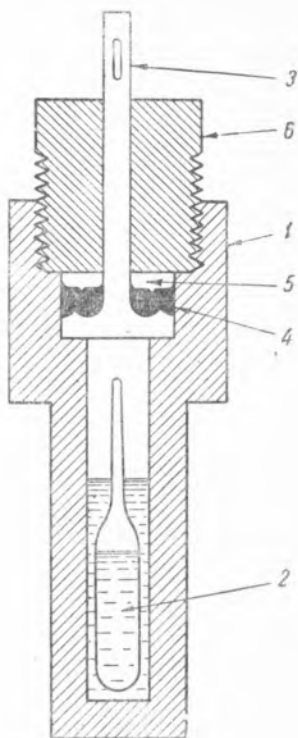


Рис. 1. Бомба для нагревания ампулы с раствором. 1 — стальная бомба, 2 — ампула, 3 — шток, 4 — алюминиевая прокладка, 5 — стальное кольцо, 6 — пробка

Таблица 3

Распределение активности между  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  при различных температурах

| Т-ра в $^\circ\text{C}$ | Продолжительность нагревания в час. | Активность в имп/мин. |                           |  |
|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------------|--|
|                         |                                     | Свидетель             | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $\text{NaH}_2\text{PO}_2$                |
| 20                      | 112                                 | 195                   | 176                       | 0  |
| 20                      | 224                                 | 138                   | 124                       | 0  |
| 100                     | 24                                  | 160                   | 150                       | 0  |
| 165                     | 24                                  | 169                   | 145                       | 0  |
| 190                     | 20                                  | 337                   | 335                       | 0  |
| 190                     | 80                                  | 532                   | 521                       | 1  |
| 200                     | 24                                  | 124                   | 119                       | 0  |
| 200                     | 48                                  | 665                   | 605                       | 2  |
| 200                     | 50                                  | 245                   | 232                       | 2  |
| 250                     | 26                                  | 226                   | 249                       | 0  |
| 280                     | 24                                  | 212                   | 206                       | 1  |
| 280                     | 50                                  | 532                   | 514                       | 2  |
| 280                     | 72                                  | 535                   | 532                       | —  |
| 300                     | 18                                  | 212                   | 202                       | Гипофосфит в фильтрате не обнаруживается |
| 300                     | 24                                  | 212                   | 205                       |  |
| 350                     | 24                                  | 272                   | 270                       |  |
| 380                     | 5                                   | 568                   | 561                       |  |

Таблица 4

Распределение активности между  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{PO}_3$  при различных температурах

| Т-ра в °С | Продолжительность нагревания в час. | Активность в имп/мин. |                         |   |
|-----------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------|---|
|           |                                     | Свидетель             | $\text{H}_3\text{PO}_4$ | $\text{H}_2\text{PO}_3$                       |
| 25        | 24                                  | 240                   | 184                     | 0   |
| 100       | 24                                  | 172                   | 158                     | 3   |
| 150       | 24                                  | 187                   | 174                     | 3   |
| 180       | 24                                  | 194                   | 190                     | 2   |
| 250       | 24                                  | 240                   | 225                     | 2   |
| 280       | 24                                  | 240                   | 234                     | 3   |
| 280       | 50                                  | 532                   | 511                     | Фосфористая кислота в смеси не обнаруживается |
| 300       | 24                                  | 400                   | 330                     |   |
| 380       | 24                                  | 374                   | 368                     |   |

Таблица 5

Влияние добавок NaOH и HCl на устойчивость гипофосфитов и распределение активности

| Т-ра в °С | Добавки в молях |        | Активность в имп/мин. |                           |                           |
|-----------|-----------------|--------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|
|           | NaOH            | HCl    | Свидетель             | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ |
| 100       | 0,0005          | —      | 169                   | 150                       | 0                         |
| 165       | 0,0005          | —      | 532                   | 526                       | Не обнаруживается         |
| 200       | 0,005           | —      | 318                   | 294                       | То же                     |
| 200       | —               | 0,002  | 256                   | 244                       | 2                         |
| 205       | —               | 0,0005 | 196                   | 177                       | 2                         |
| 250       | —               | 0,001  | 318                   | 288                       | 2                         |
| 250       | —               | 0,001  | 418                   | 410                       | 0                         |
| 250       | 0,005           | —      | 318                   | 291                       | Не обнаруживается         |
| 280       | —               | 0,001  | 532                   | 533                       | 0                         |
| 300       | —               | 0,001  | 101                   | 95                        | 0                         |
| 380       | —               | 0,001  | 568                   | 554                       | Не обнаруживается         |

Горьковский государственный университет

Поступило  
12 V 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Гринберг, Усп. хим., **9**, 771 (1940). <sup>2</sup> J. N. Wilson and R. G. Dickinson, Journ. Am. Chem. Soc., **59**, 1358 (1937). <sup>3</sup> N. Wilson, *ibid.*, **60**, 2637 (1938). <sup>4</sup> D. E. Hull, *ibid.*, **63**, 1269 (1941). <sup>5</sup> К. Б. Заборенко, М. Б. Нейман и В. И. Самсонова, ДАН, **64**, 541 (1949).