

А. Ф. ЛУКОВНИКОВ, В. П. МЕДВЕДЕВ, М. Б. НЕЙМАН,
Ан. Н. НЕСМЕЯНОВ и И. С. ШАВЕРДИНА

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ФОСФОРА МЕЖДУ ФОСФАТ-ИОНОМ И ЭФИРАМИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

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

Изучение реакций изотопного обмена фосфора между фосфат-ионом и эфирами фосфорной кислоты представляет интерес, так как оно может дать материал для оценки подвижности O—P-связей в эфире. Кроме того, изучение обмена важно для понимания процесса усвоения фосфатов, из которых в организме животных образуется гексофосфат и другие эфиры.

С целью выяснения возможности обмена фосфора между фосфат-ионом и эфирами фосфорной кислоты рядом исследователей были изучены системы: гексомонофосфат — фосфат ⁽¹⁾, глицерофосфат — фосфат ⁽²⁾, нуклеиновые кислоты — фосфат ⁽³⁾, табачный мозаик-вирус — фосфорная кислота ⁽⁴⁾ и др.

Опыты этих исследователей, проведенные при температурах до 100°, в пределах погрешности экспериментов показали отсутствие обмена фосфора.

Используя радиоактивный фосфор P³² в качестве индикатора, мы исследовали системы: трикрезилфосфат — фосфорная кислота, трибутилфосфат — динатрийфосфат, триизобутилфосфат — динатрийфосфат, тригексилфосфат — динатрийфосфат и триэтилфосфат — динатрийфосфат в абсолютном диоксиде.

Первая система была гомогенна, а в следующих натриевая соль в растворе присутствовала в количестве, не превышающем 0,1 г/л, основная же масса тончайшим слоем оседала на стенках реакционного сосуда.

Радиофосфор готовился по методике, описанной в нашей обзорной статье ⁽⁵⁾, и во всех случаях вводился в фосфат-ион. В отличие от предыдущих исследователей, мы проводили опыты в интервале температур от 100 до 300° по ранее описанной методике ^(6, 7).

Эквивалентные по фосфору смеси, с содержанием фосфата в каждом компоненте 0,02—0,03 г, запаивались в кварцевые ампулы и помещались в стальные герметически закрывающиеся бомбы. Внутрь бомб заливалось небольшое количество воды, давление паров которой уравновешивало внутреннее давление в ампулах, когда последние нагревались в электропечи, схематически изображенной на рис. 1.

Нагревание производилось в течение 20—30 час., после чего ампулы вынимались, вскрывались и из содержащегося в них раствора выделялись органический и неорганический фосфаты.

Для разделения системы трикрезилфосфат — фосфорная кислота диоксид из смеси частично отгонялся и смесь взбалтывалась с 10 мл эфира и 10 мл воды. После отделения водного слоя экстрагирование

эфирной вытяжки водой повторялось еще 3 раза. Все водные вытяжки собирались вместе и из них ион PO_4^{3-} осаждался магниезальной смесью. Серный эфир отгонялся и к остатку приливался насыщенный спиртовый раствор щелочи.

При нагревании трикрезил-фосфат гидролизровался, крезол отгонялся, а из раствора, подкисленного соляной кислотой, производилось осаждение иона PO_4^{3-} магниезальной смесью.

Для отделения других применявшихся нами эфиров от натриевой соли фосфорной кислоты оказалось достаточным отфильтровать раствор от осадка натриевой соли. При этом в раствор, содержащий эфир, попадала незначительная доля PO_4^{3-} , которая учитывалась. Раствор упаривался почти досуха, добавлялась соляная кислота и смесь кипятилась с обратным холодильником. Из продуктов гидролиза ион PO_4^{3-} осаждался магниезальной смесью.

Полнота разделения фосфат-иона и эфиров была проверена весовым путем для каждой пары исследованных соединений в отдельности. Опытами было установлено, что ошибка разделения только в редких случаях достигает 3%.

Помимо этого, чтобы удостовериться в полноте отделения радиоактивных соединений, была проведена проверка разделения каждой пары соединений радиометрическим путем. Из многих опытов мы приводим в табл. 1 отдельные примеры. Опыты 1, 2,

Рис. 1. Металлическая электропечь на 6 гнезд для нагревания бомб с ампулами. 1 — алюминиевый блок, 2 — теплоизоляция, 3 — электрическая обмотка, 4 — гнезда для бомб, 5 — стальная бомба, 6 — ампула с исследуемым раствором, 7 — термopара или контактный термометр

3 относятся к системе трикрезилфосфат — фосфорная кислота опыты 4, 5 — к системе триэтилфосфат — динатрийфосфат.

Таблица 1

Радиометрический контроль полноты разделения фосфат-иона и эфира

№№ опытов	Количество H_3PO_4 или Na_2HPO_4	Количество эфира	Активность в имп/мин.		
			H_3PO_4 , Na_2HPO_4	эфир	свидетель
1	0,0671	0,2519	202	8	203
2	0,0671	0,2519	198	9	203
3	0,0671	0,2519	190	9	192
4	0,0250	0,1064	—	4	935
5	0,0250	0,1064	—	8	935

Как показывает табл. 1, выбранный метод разделения смесей в пределах погрешности измерения является удовлетворительным.

Результаты исследования реакции изотопного обмена фосфора между PO_4''' и эфирами фосфорной кислоты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что во всех изученных нами случаях обмен в пределах погрешности опыта не имеет места.

На основании проделанной работы мы можем сделать заключение о прочности связей $\text{O} - \text{R}$, которые оказываются устойчивыми до температуры 290° , когда эфиры фосфорной кислоты начинают разлагаться.

Таблица 2

Обмен фосфора в системе $\text{PO}_4''' - (\text{RO})_3\text{PO}$ в абсолютном диоксиде (количество фосфора в каждом случае 0,02 — 0,03 г, объем раствора 5 мл)

№ п. п.	Система	Время соприкос- новения в час.	Т-ра в $^\circ\text{C}$	Активность в имп/мин.		
				PO_4'''	$(\text{RO})_3\text{PO}$	свидетель
1	$\text{H}_3\text{PO}_4 - (\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$	20	100	436 ± 56	14 ± 22	474 ± 22
		24	150	427 ± 55	15 ± 22	474 ± 22
		24	200	423 ± 55	18 ± 22	474 ± 22
		24	250	294 ± 41	13 ± 17	335 ± 19
2	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 - (t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	31,5	280	—	12 ± 12	1870 ± 116
		31,5	280	—	8 ± 12	1870 ± 116
3	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 - (n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	31,5	280	—	6 ± 11	1870 ± 116
		31,5	280	—	9 ± 12	1870 ± 116
4	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 - (\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_3\text{PO}$	31,5	280	—	13 ± 12	1870 ± 116
		31,5	280	—	8 ± 12	1870 ± 116
5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	32	280	—	10 ± 11	1870 ± 116

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
и Горьковский государственный университет

Поступило
14 X 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Hevesy and A. H. W. Aten, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Biol. Medd., 14, 5 (1939). ² C. Perrier et E. Segré, Ric. Sci., 9, 628 (1939). ³ L. Hahn and G. Hevesy, Nature, 145, 549 (1940). ⁴ H. J. Born, A. Lang, G. Schramm u. K. G. Zimmer, Naturwiss., 29, 222 (1941). ⁵ Б. Г. Дзантиев и М. Б. Нейман, Усп. физ. наук, 38, 338 (1949). ⁶ К. Б. Заборенко, М. Б. Нейман и В. Н. Самсонова, ДАН, 64, 541 (1949). ⁷ В. Д. Ионин, А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман и Ан. Н. Несмеянов, ДАН, 67, 46 (1949).