

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ и Л. В. СУЛИМА

**ЗАМЕДЛЕННЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В РАСТВОРАХ
СОЛЕЙ АММОНИЯ**

Согласно ранее предложенному общему механизму изотопного водородного обмена в растворах (¹), нужно ожидать, что обмен Н—D между ионами аммония и тяжелой водой происходит лишь очень медленно. Эта особенность отличает ион аммония от аммиака и аминов, где обмен в связях N—H идет практически мгновенно и зависит от отсутствия в названном ионе свободных электронных пар вокруг центрального атома азота, к которым дейтерон мог бы присоединяться, не требуя значительной энергии активации. Та же особенность строения органических и кремнеорганических соединений является причиной хорошо известного очень затрудненного обмена в связях C—H и недавно установленного отсутствия обмена в связях Si—H некоторых силанов (²). До сих пор всегда считали, по аналогии с аммиаком, что водородный обмен в ионе аммония, идущий в тех же связях N—H, протекает неизмеримо быстро.

Согласно указанным представлениям, непосредственный обмен водорода в ионе NH_4^+ с водой или вовсе отсутствует, или происходит крайне медленно, а легкость обмена, наблюдаемая в солях аммония, объясняется реакцией гидролиза $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, при которой быстрый обмен идет в свободном аммиаке, после чего, в результате обратной реакции, дейтерий переходит в ион аммония. В состоянии гидролитического равновесия концентрация аммиака достаточно велика для того, чтобы обмен этим путем протекал быстро, хотя и с измеримой скоростью. В присутствии свободных сильных кислот в большой концентрации гидролиз подавляется и обмен должен существенно замедляться.

Для проверки изложенных теоретических выводов мы изучили скорость обмена азотнокислого, сернокислого и хлористого аммония с тяжелой водой как в отсутствие, так и с добавками соответствующих кислот. Опыты велись так, что к навеске раствора соли в воде или в разбавленной кислоте приливалась навеска тяжелой воды (25% D_2O) с известным содержанием дейтерия. Обе жидкости были охлаждены до температуры опыта. Через заданный промежуток времени из раствора выделялась порция соли для изотопного анализа. Мы встретились с тем затруднением, что неизвестна подходящая реакция осаждения для иона аммония из кислых растворов, при которой смесь не разбавлялась бы значительным количеством обыкновенного водорода. В большинстве опытов осаждение велось добавлением избытка охлажденного до соответствующей температуры сухого ацетона. Контрольным исследованием было установлено полное отсутствие обмена ацетона в условиях наших опытов. Все операции отделения соли таким путем требовали от $1/2$ до 1 минуты.

В нескольких опытах с азотнокислым аммонием осаждение соли производилось путем вымораживания, но этот процесс длится около 15 минут, так что такой способ пригоден лишь для качественного подтверждения замедленного обмена. Наконец, для контроля было сделано несколько опытов с осаждением диоксаном, которое также требовало нескольких минут.

Выпавшая соль после отсасывания высушивалась в вакууме при 80°. Содержание в ней дейтерия определялось путем обратного обмена навески сухой соли с навеской обыкновенной воды. После окончания обмена часть воды отгонялась и ее плотность определялась обычным путем по температуре флотации поплавок.

В табл. 1 и 2 приведены результаты некоторых типичных опытов обмена азотнокислого и сернокислого аммония. Эти данные не носят

Таблица 1
Обмен NH_4NO_3 . Кислота: 54% HNO_3

t°	Время в мин.	Без кислоты		С кислотой	
		г соли г воды	% обмена, α	г соли г кислоты	% обмена, α
-10	1			0,36	23
0	1	1,14	76	0,38	36
0	10	1,04	82	0,35	58
20	45	1,11	102		
0	15*			0,41	59
0	2*			0,37	64
0	35**			0,25	90

* Осаждение вымораживанием; кислота 43%.
Осаждение длилось 15 минут при -10° .

** Осаждение диоксаном, прилитым после указанного времени. Осаждение длилось 5 минут при $+10 - 12^\circ$.

количественного характера, так как осаждение требовало некоторого неточно воспроизводимого времени, в течение которого продолжался обмен в условиях переменных концентраций и температур.

Таблица 2
Обмен $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Кислота: 13% H_2SO_4

t°	Время в мин.	Без кислоты		С кислотой	
		г соли г воды	% обмена, α	г соли г кислоты	% обмена, α
0	1	0,36	95	0,48	85
0	5	0,54	99	0,53	90
0	10			0,41	102

Особенно это относится к опытам, где осаждение ацетоном производилось сейчас же после прибавления тяжелой воды и энергичного перемешивания. Для них условно принято время обмена, равное 1 минуте. Повидимому, эти источники ошибок объясняют некоторое количественное несоответствие при сопоставлении данных. Из обеих таблиц, однако, ясно видно, что, в согласии с теоретическими пред-

положениями, обмен в ионе аммония идет не мгновенно, а с измеримой скоростью и сильно замедляется в присутствии избытка свободной кислоты, подавляющей гидролиз. Это замедление менее велико для сернокислого аммония, сравнительно малая растворимость которого не допускала применения сильно концентрированных растворов серной кислоты. Еще гораздо меньше растворимость хлористого аммония, опыты с которым дают поэтому лишь качественные результаты. В них при 0° растворы из 0,2 г соли на 1 г воды давали за 1 минуту 70—80% обмена, тогда как растворы из 0,1 г соли на 1 г 14% HCl давали 55—70% обмена в тех же условиях.

Следующее приближенное уравнение описывает кинетику обмена, идущего через свободный аммиак в системе, находящейся в состоянии гидролитического равновесия:

$$-\ln(1 - \alpha) = 2kW \left(1 + \frac{N}{W+B}\right)t,$$

где α — доля обмена от равновесного, k — константа скорости суммарной прямой реакции гидролиза NH_4^+ , а W , N и B — концентрации воды, соли и прибавленной кислоты. При выводе этого уравнения мы пренебрегли присутствием молекул, в которых больше чем один атом водорода заменен дейтерием, а также влиянием изотопного замещения на степень гидролиза.

Указанные пределы воспроизводимости наших данных не допускают количественной проверки этого уравнения, но оно, во всяком случае, правильно передает особенности кинетики обмена. В частности, оно объясняет, почему в сильно кислых растворах, где концентрация аммиака уменьшена в 10^5 раз по сравнению с нейтральными, скорость обмена уменьшается лишь примерно на один порядок, хотя обмен протекает в свободном аммиаке.

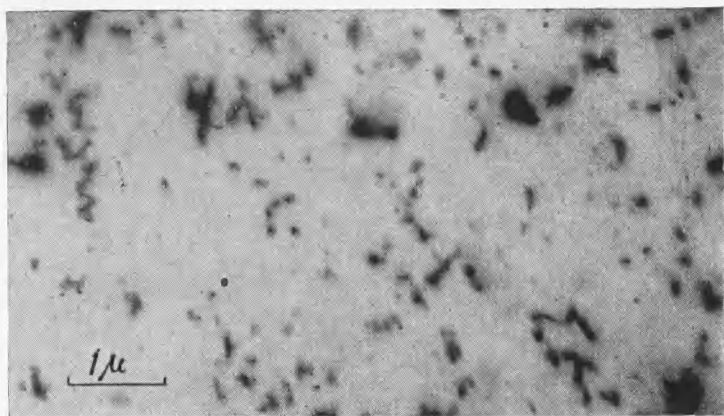
Результаты этой работы дают дальнейшее подтверждение упомянутой теории водородного обмена в растворах и того основного следствия из нее, что способность к обмену определяется не природой связи X—H, но строением электронной оболочки вокруг атома.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

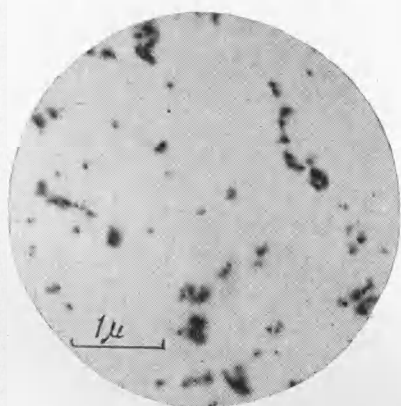
Поступило
8 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

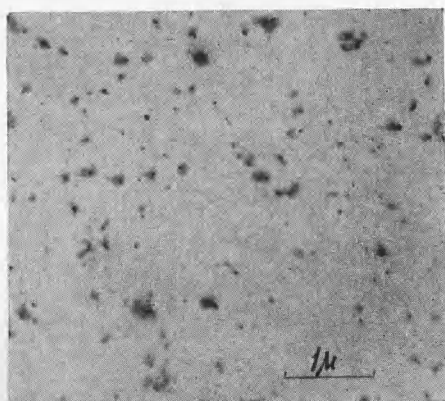
¹А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 3 (1949). ²А. И. Бродский и И. Г. Хаскин, ДАН, 74, № 2 (1950).



α



β



θ

Рис. 1

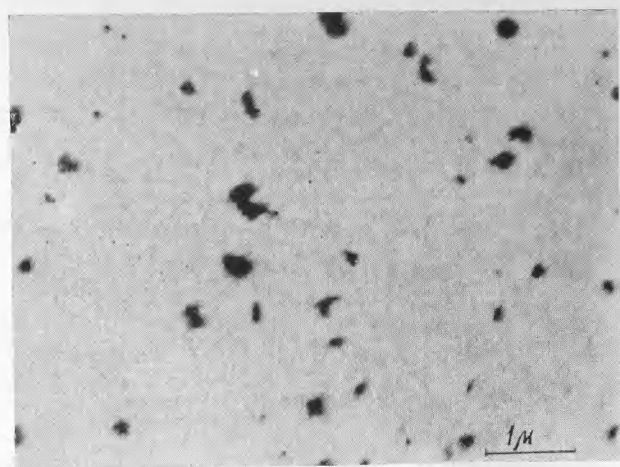


Рис. 2