

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ, Д. Н. СТРАЖЕСКО и  
Л. Л. ЧЕРВЯЦОВА

**ОБМЕН ИЗОТОПОВ ФОСФОРА В СИСТЕМАХ  $\text{H}_3\text{PO}_2$ — $\text{H}_3\text{PO}_3$  И  
 $\text{KH}_2\text{PO}_2$ — $\text{KH}_2\text{PO}_3$  И ТАУТОМЕРИЯ ФОСФОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ**

Исследование изотопного обмена фосфора в оксикислотах фосфора и их производных до сих пор ограничивалось системами, в которых одним из компонентов была фосфорная кислота (или ее анион), меченая радиоактивным  $\text{P}^{32}$  (1). Во всех случаях не было обнаружено обмена, даже при продолжительном нагревании (2), что, как и в других аналогичных случаях (3), объясняется координационной устойчивостью атома фосфора, симметрично окруженного в ионе  $\text{PO}_4^{3-}$  — четырьмя атомами кислорода. Можно было ожидать, что обмен между фосфорноватистой и фосфористой кислотами (или их солями) возможен, так как в них связь атома фосфора с внешней координационной сферой должна быть менее прочной.

Изучение этих систем особенно интересно в связи с тем, что, на основании открытой А. Е. Арбузовым двойственности реакций симметричных и несимметричных производных фосфористой кислоты, а также изомерных превращений ее эфиров, можно предполагать существование таутомерии самой фосфористой кислоты (4), и такая же таутомерия весьма вероятна для фосфорноватистой кислоты (4,5).

Исходным препаратом радиоактивного фосфора нам служил  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , который добавлялся к фосфату бария  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  в растворе. Полученный таким путем активный фосфат бария высушивался, смешивался с углем и прокаливался до  $1200^\circ$ . Выделяющийся при этом белый фосфор собирался под водой и затем кипятился с насыщенной баритовой водой. Раствор выпаривался на водяной бане до появления кристаллов гипофосфита бария, которые высушивались при  $70^\circ$ . Свободная фосфорноватистая кислота получалась осторожным взаимодействием раствора бариевой соли с серной кислотой, а ее калиевая соль — взаимодействием того же раствора с сернокислым калием. Полученная фосфорноватистая кислота содержала не более 1%  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , а ее калиевая соль не содержала фосфита.

Обыкновенная нерадиоактивная фосфористая кислота получалась гидролизом треххлористого фосфора и высушиванием выпавших кристаллов. Для получения ее калиевой соли раствор нейтрализовался щелочью.

Общее содержание обеих фосфорных кислот или их солей в растворе определялось иодометрическим путем (6). Для их разделения мы пользовались разной растворимостью бариевых солей. Фосфит бария осаждался азотнокислым барием в присутствии уксусной кислоты и уксуснокислого натрия (6). Радиоактивность фосфита бария измерялась в осадках плотности до  $10 \text{ мг/см}^2$ . Первоначальная радиоактивность растворов измерялась в сухом остатке от испарения навески обычным

путем. При всех измерениях одновременно измерялась активность эталонного препарата.

Приводимые ниже величины активности даны в числах счетов в 1 минуту, поправленных на фон (около 30 счетов) и перечисленных на 1 м-экв. фосфора. Концентрации даны в миллимолях на 1 г раствора.

Опыты обмена дали следующие результаты. Раствор из  $0,354 N \text{ KN}_2\text{P}^*\text{O}_2 + 0,522 N \text{ K}_2\text{HPO}_3$  давал при комнатной температуре (через разные промежутки времени вплоть до 73 час.) осадки  $\text{BaHPO}_3$  с активностью  $0 \pm 10$ , тогда как при 100% обмене активность этих осадков должна была бы быть в разных опытах  $870-750 \pm 20$ . Тот же результат был получен при 5-часовом нагревании до  $70^\circ$ , а также в присутствии  $2,4 N \text{ KOH}$  или  $3,3 N \text{ HCl}$  в течение 24 час. при комнатной температуре. Раствор из  $0,832 N \text{ H}_3\text{P}^*\text{O}_2 + 0,998 N \text{ H}_3\text{PO}_3$  давал через 8—50 час. при комнатной температуре осадки  $\text{BaHPO}_3$  с активностью  $20 \pm 10$ , вместо  $695-630 \pm 20$ , соответствующих 100% обмену. Тот же результат давало нагревание 5 час. до  $70^\circ$ , а также прибавление  $2,0 N \text{ HCl}$  в течение 72 час. при комнатной температуре. В более точных опытах с увеличенной активностью препаратов и навеской измеряемых проб смесь из  $1,035 \text{ г } \text{H}_3\text{P}^*\text{O}_2 + 1,241 N \text{ H}_3\text{PO}_3$  давала за 208 час. при комнатной температуре и за 6 час. при  $70^\circ$  осадки  $\text{BaHPO}_3$  с активностью до  $1 \pm 3$ ; при полном обмене активность этих осадков равнялась бы, соответственно,  $590 \pm 20$  и  $900 \pm 20$ . В присутствии  $2,0 N \text{ HCl}$  за 6 час. при  $70^\circ$  активность была  $5 \pm 3$ .

Из приведенных данных видно, что между фосфорноватистой и фосфористой кислотами, так же как и между их калиевыми солями, не происходит обмена изотопов фосфора, даже при нагревании или в присутствии кислот или щелочей.

В некоторых опытах был добавлен иод до концентрации  $0,016-0,020 N$ , что отвечало окислению  $1,2\%$  фосфорноватистой кислоты. Это также не вызывало обмена. Опыты в присутствии иода были повторены с более высокой его концентрацией. В одной серии с раствором из  $0,137 N \text{ H}_3\text{P}^*\text{O}_2 + 0,210 N \text{ H}_3\text{PO}_3$  было добавлено иода до  $0,081 N$ , что отвечает окислению  $29,3\%$  фосфорноватистой кислоты. В табл. 1 приведены: найденное иодометрическим титрованием количество окислившейся кислоты, наблюдаемое число счетов осадка  $\text{BaHPO}_3$  и число счетов, отвечающее по расчету тому количеству радиоактивного иода, который перешел в фосфористую кислоту в результате окисления фосфорноватистой кислоты. Обе величины совпадают до  $3\%$ , что отвечает ошибкам измерений. Разность между ними не растет со временем. Все это указывает на отсутствие обмена между обеими кислотами. Полный обмен должен был бы дать числа счетов, приведенные в последнем столбце табл. 1.

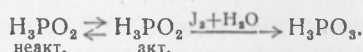
Таблица 1

Время, час	Т-ра, $^\circ\text{C}$	% окисления	Число счетов/мин.		
			Наблюд.	Вычисл. с учетом окисления	Вычисл. для 100% обмена
1	Комп.	28,9	2340	2180	5100
6	"	30,4	2410	2240	5050
93	"	28,9	1620	1620	4240
117	"	30,3	1470	1470	4040
7	70	31,8	2310 $\pm 40$	2160 $\pm 50$	4650

Также не вызывает обмена добавление иодистого калия в концентрации  $0,377 N$  к раствору из  $0,649 N \text{ H}_3\text{P}^*\text{O}_2 + 0,995 N \text{ H}_3\text{PO}_3$ , что отвечает восстановлению  $19\%$  фосфористой кислоты.

Отсутствие обмена в присутствии иода или его аниона требует особого объяснения. В окислительно-восстановительной системе  $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{J}^- + 2\text{H}^+$  непременно идут прямая и обратная реакции, которые должны вести к обмену со скоростью, соизмеримой со скоростями реакций окисления или восстановления. В аналогичных системах  $\text{H}_3\text{As}^*\text{O}_3 - \text{H}_3\text{AsO}_4$  в присутствии иода или в  $\text{J}_2 + \text{JO}_3^-$  обмен легко идет (7). Отсутствие обмена в исследованных нами системах проще всего было бы объяснить необратимостью реакций окисления фосфорноватистой кислоты и восстановления фосфористой кислоты. Однако обратимость этих реакций, на основании химических данных, не вызывает сомнений.

Противоречие устраняется допущением существования двух таутомерных форм фосфорноватистой кислоты: обыкновенной, „неактивной“, несимметричной  $\text{O} = \text{P}^{\text{V}}\text{H}_2(\text{OH})$  и „активной“, симметричной  $\text{HP}^{\text{III}}(\text{OH})_2$ . Окислению иодом предшествует превращение первой во вторую, причем это превращение составляет медленную ступень, определяющую кинетику всей реакции, тогда как ступень взаимодействия с иодом протекает быстро и практически необратимо:



Таковыми же ступенями в обратном направлении должна протекать реакция восстановления фосфористой кислоты. Первая обратимая ступень не может вести к обмену. Вторая давала бы обмен, если бы она протекала обратимо, но так как она протекает необратимо, то обмен отсутствует.

К той же схеме реакции окисления приводят кинетические исследования ряда авторов (5). Полученные в этой работе данные можно рассматривать как серьезное подкрепление распространенного, но до сих пор прямо не доказанного предположения о таутомерии фосфорноватистой кислоты, и было бы очень трудно их иначе объяснить.

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

Поступило  
21 X 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. N. Wilson, Journ. Am. Chem. Soc., **60**, 2697 (1938); B. D. Hull, *ibid.*, **63**, 1269 (1941); R. C. Vogel and H. Podall, *ibid.*, **72**, 1420 (1950). <sup>2</sup> В. Д. Ионин, А. Ф. Луковников, М. Б. Неймани, Ан. Н. Несмеянов, ДАН, **67**, 463 (1949); А. Ф. Луковников, В. П. Медведев, М. Б. Нейман, Ан. Н. Несмеянов и И. С. Шавердин, ДАН, **70**, 43 (1950). <sup>3</sup> А. А. Гринберги А. А. Филинов, ДАН, **23**, 918 (1939); Усп. хим., **9**, 771 (1940). <sup>4</sup> А. Е. Арбузов, ЖРФХО, **38**, 687 (1906); О явлениях катализа в области превращения некоторых соединений фосфора, 1914; А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖРФХО, **61**, 1533 (1929); Е. И. Орлов, ЖРФХО, **46**, 535 (1914). <sup>5</sup> A. D. Mitchell, Journ. Chem. Soc. Lond., **117**, 1322 (1920); **119**, 1266 (1921); **121**, 1614 (1922); **123**, 629 (1923); R. O. Griffith and A. McKrown, Trans. Farad. Soc., **30**, 530 (1934); **36**, 766 (1940); Ph. Hayward and Don M. Jost, Journ. Am. Chem. Soc., **71**, 915 (1949). <sup>6</sup> L. Wolf u. W. Jung, Zs. anorg. allg. Chem., **201**, 337, 353 (1931). <sup>7</sup> J. Wilson and R. Dickinson, Journ. Am. Chem. Soc., **59**, 1358 (1937); M. D. Kamen, J. W. Kennedy and O. E. Myers, Journ. Chem. Phys., **45**, 199 (1948).