

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ, д. н. СТРАЖЕСКО и
Л. Л. ЧЕРВЯЦОВА

**ОБМЕН ИЗОТОПОВ ФОСФОРА В СИСТЕМАХ H_3PO_2 — H_3PO_3 И
 KH_2PO_2 — KH_2PO_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 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 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 Na_2HPO_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° . 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° . 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% H_3PO_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 mg/cm^3 . 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 $0,354\text{ N}$ $\text{KH}_2\text{P}^*\text{O}_2 + 0,522\text{ N}$ K_2HPO_3 давал при комнатной температуре (через разные промежутки времени вплоть до 73 час.) осадки BaHPO_3 с активностью 0 ± 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° , а также в присутствии $2,4\text{ N}$ KOH или $3,3\text{ N}$ HCl в течение 24 час. при комнатной температуре. Раствор из $0,832\text{ N}$ $\text{H}_3\text{P}^*\text{O}_2 + 0,998\text{ N}$ H_3PO_3 давал через 8—50 час. при комнатной температуре осадки BaHPO_3 с активностью 20 ± 10 , вместо $695 - 630 \pm 20$, соответствующих 100% обмену. Тот же результат давало нагревание 5 час. до 70° , а также прибавление $2,0\text{ N}$ HCl в течение 72 час. при комнатной температуре. В более точных опытах с увеличенной активностью препаратов и навеской измеряемых проб смесь из $1,035\text{ g}$ $\text{H}_3\text{P}^*\text{O}_2 + 1,241\text{ N}$ H_3PO_3 давала за 208 час. при комнатной температуре и за 6 час. при 70° осадки BaHPO_3 с активностью до 1 ± 3 ; при полном обмене активность этих осадков равнялась бы, соответственно, 590 ± 20 и 900 ± 20 . В присутствии $2,0\text{ N}$ HCl за 6 час. при 70° активность была 5 ± 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 $0,016 - 0,020\text{ N}$, 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 $0,137\text{ N}$ $\text{H}_3\text{P}^*\text{O}_2 + 0,210\text{ N}$ H_3PO_3 было добавлено иода до $0,081\text{ N}$, что отвечает окислению $29,3\%$ фосфорноватистой кислоты. В табл. 1 приведены: найденное иодометрическим титрованием количество окислившейся кислоты, наблюденное число счетов осадка 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.

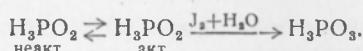
Таблица 1

Время, час	Т-ра, $^\circ\text{C}$	% окисления	Число счетов/мин.		
			Наблюд.	Вычисл. с учетом окисления	Вычисл. для 100% обмена
1	Комн.	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 ± 40	2160 ± 50	4650

Также не вызывает обмена добавление иодистого калия в концентрации $0,377\text{ N}$ к раствору из $0,649\text{ N}$ $\text{H}_3\text{P}^*\text{O}_2 + 0,995\text{ N}$ H_3PO_3 , что отвечает восстановлению 19% фосфористой кислоты.

Отсутствие обмена в присутствии иода или его аниона требует особого объяснения. В окислительно-восстановительной системе $H_3PO_2 + J_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2J^- + 2H^+$ непременно идут прямая и обратная реакции, которые должны вести к обмену со скоростью, соизмеримой со скоростями реакций окисления или восстановления. В аналогичных системах $H_3As^*O_3 - H_3AsO_4$ в присутствии иода или в $J_2 + JO_3^-$ 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: обычновенной, „неактивной“, несимметричной $O = P^VH_2(OH)$ и „активной“, симметричной $HP^{III}(OH)_2$. 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:



Такими 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

- ¹ 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). ² В. Д. Ионин, А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман и А. Н. Несмеянов, ДАН, **67**, 463 (1949); А. Ф. Луковников, В. П. Медведев, М. Б. Нейман, А. Н. Несмеянов и И. С. Шавердин, ДАН, **70**, 43 (1950). ³ А. А. Гринберг и А. А. Филинов, ДАН, **23**, 918 (1939); Усп. хим., **9**, 771 (1940). ⁴ 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). ⁵ 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). ⁶ L. Wolf и W. Jung, Zs. anorg. allg. Chem., **201**, 337, 353 (1931). ⁷ 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).