

И. А. ПАУЛЬСЕН

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ ГИДРАТАЦИИ МЕТАФОСФОРНЫХ КИСЛОТ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 16 XI 1950)

Метафосфорная кислота, образующаяся при гидратации фосфорного ангидрида, согласно стереохимической теории Ю. В. Ходакова (1, 2), является тетраметафосфорной кислотой, что было доказано в работе Ю. В. Ходакова и Н. И. Родионовой (3).

Тетраметафосфорная кислота является кислотой иной природы, чем три-метафосфорная, молекулярный состав которой был подтвержден в работе С. И. Кузмичева (4).

Так как аналитически обе кислоты ведут себя одинаково (все их соли растворимы), то представлялось интересным найти физико-химический метод, дающий возможность идентифицировать их по отдельности и в смеси. С этой целью были изучены скорости реакции гидратации три- и тетраметафосфатов натрия в щелочной среде при разных температурах и были найдены энергии активации.

Три-метафосфат натрия готовился путем прокаливания однозамещенного фосфата натрия при определенном температурном режиме (4). Тетраметафосфат натрия получался при нейтрализации свеже приготовленного раствора тетраметафосфорной кислоты, полученного при растворении в воде летучей модификации фосфорного ангидрида.

Реакция гидратации как три-метафосфата натрия, так и тетраметафосфата проводилась

Рис. 1. Гидратация три-метафосфата натрия в щелочной среде

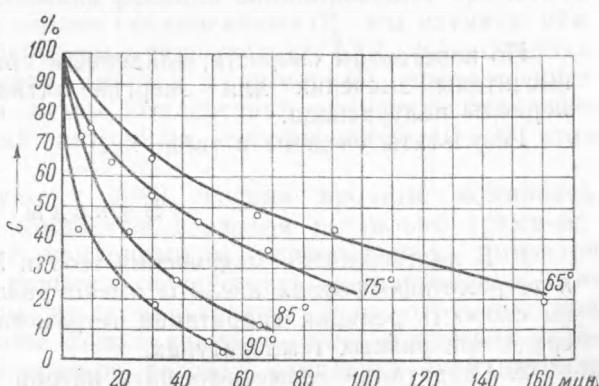


Рис. 1. Гидратация три-метафосфата натрия в щелочной среде

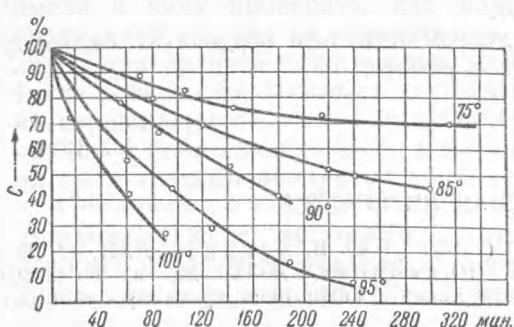


Рис. 2. Гидратация тетраметафосфата натрия в щелочной среде

при температурах от 65 до 100°. Для реакции бралось 50 мл приблизительно 0,1 N раствора фосфата натрия, к нему добавлялась щелочь в таком количестве, чтобы и по отношению к щелочи раствор был 0,1 N.

Через определенные промежутки времени отбирались пробы, охлаждались и подвергались анализу (3, 4). По изменению концентрации раствора со временем высчитывались константы скорости.

Результаты опытов представлены на рис. 1 и 2, где по оси ординат отложена концентрация в процентах, а по оси абсцисс — время в минутах.

Таблица 1

Реакция гидратации

Триметаfosфат натрия в щелочной среде				Тетраметаfosфат натрия в щелочной среде			
T-ра в °C	$K \cdot 10^3$	$\tau_{1/2}$, мин.	E	T-ра в °C	$K \cdot 10^3$	$\tau_{1/2}$, мин.	E
65	10	69,3	20 000	—	—	—	—
75	22	34,5	20 500	75	1,2	560	27 000
85	42	18,0	19 400	85	2,9	240	26 800
90	77	8,0	20 000	90	4,8	144	26 300
				95	10,2	68	26 800
				100	16,0	43	26 500

По константам скорости, найденным при разных температурах, были высчитаны значения для энергии активации, а также рассчитаны периоды полураспада.

Результаты сведены в табл. 1.

Выводы

1. В подтверждение положения теории Ходакова о том, что тримета- и тетраметаfosфорная кислоты имеют различную природу, была изучена скорость реакции гидратации тетраметаfosфата натрия в щелочной среде при разных температурах.

2. Гидратация триметаfosфата натрия в щелочной среде идет медленнее (в 16 раз), чем гидратация тетраметаfosфата натрия, что хорошо видно по периодам полураспада.

3. Энергия активации гидратации триметаfosфата натрия равна 20 000 кал., а тетраметаfosфата натрия 26 800 кал.

4. Различные скорости реакций гидратации двух изученных метаfosфорных кислот дают возможность разработать физико-химический метод идентификации этих кислот.

В заключение считаю своим долгом выразить сердечную благодарность Ю. В. Ходакову за помощь в работе.

Московский авиационный институт
им. Серго Орджоникидзе

Поступило
4 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Ходаков, ДАН, 42, № 3 (1944). ² Ю. В. Ходаков, ДАН, 43, № 5 (1944). ³ Ю. В. Ходаков и Н. И. Родионова, ЖХХ, 20, в. 8 (1950).
⁴ С. И. Кузмичев, Кандидатская диссертация — Гидратация триметаfosфата натрия, НИУИФ, М., 1949.