

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА В РАСТВОРАХ КИСЛОТ  
ФОСФОРА**

Изотопный обмен кислорода между водой и неорганическими соединениями до сих пор еще мало изучен. После первых ориентировочных исследований ряда солей (<sup>1, 2</sup>) было опубликовано лишь небольшое число работ (<sup>3</sup>). Для многих соединений были получены противоречивые данные из-за методических ошибок и применения воды, недостаточно обогащенной тяжелым кислородом. Кинетика обмена была изучена лишь в нескольких случаях. Отсутствие достаточно полных и достоверных данных о кислородном обмене не позволяет находить общие закономерности для его механизма и для зависимости кислородного обмена от строения веществ — подобно тому, как это со значительной полнотой уже сделано для водородного обмена. Это, в свою очередь, сильно задерживает развитие работ по применению тяжелого кислорода в качестве индикатора для изучения механизма химических процессов. В соединениях фосфора изучение кислородного обмена до сих пор ограничивалось фосфатами калия и натрия (причем получены противоречивые результаты) и пирофосфатом натрия (<sup>2, 4</sup>).

В настоящей работе изучена скорость кислородного обмена в трех кислотах фосфора и их солях. Это позволило сделать некоторые обобщающие заключения о зависимости кислородного обмена в растворе от строения молекул и ионов неорганических кислот.

Вода была обогащена тяжелым изотопом кислорода в 3—4 раза (600—800  $\gamma$ ). От избыточного дейтерия она была освобождена длительным пропусканием аммиака и последующим электролизом, во время которого анодный кислород рекомбинировался с нормальным водородом. Полнота удаления дейтерия контролировалась изотопным анализом и повторным электролизом. Изотопный анализ воды до и после обмена производился флотационным методом с точностью до 5  $\gamma$ . Из этих данных вычислялось избыточное содержание тяжелого кислорода  $y$  в растворенном веществе после обмена и  $y_\infty$  в состоянии обменного равновесия, считая все атомы кислорода эквивалентными и коэффициент обмена равным единице.

Кинетика обмена подчиняется ранее выведенному (<sup>3, 5</sup>) уравнению

$$-\ln(1 - z) = k(c_0 + c_1)t,$$

где  $z = y/y_\infty$ , а  $c_0$  и  $c_1$  — концентрации воды и растворенного вещества.

Фосфорноватистая кислота, полученная из бариевой соли, содержала 2,7% воды и 4,8%  $H_3PO_3$ . После обмена вода отгонялась в вакууме сначала 1 час при комнатной температуре, а затем 4—5 час. при 40°. В некоторых опытах кислота предварительно нейтрализовалась натрием или окисью магния при 0°. В разных опытах при 40° продолжительностью от 10 до 60 мин. были получены величины обмена от 0,90 до 0,93%. За 3 дня при 20° было получено также 0,90%. Из этих данных следует,

что при 40° обмен быстро идет до конца. Величины обмена немного ниже 100% вызваны ошибками, связанными с нестойкостью кислоты. Величина полупериода при 40° во всяком случае ниже 1/5 часа.

Продажный гипофосфит натрия, высушенный при 100°, содержал в 2 образцах 5,6 и 2,2%  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  и 4,4 и 6,5% воды. После обмена и отделения воды содержание фосфита повышалось на 1—2%. При указанных выше условиях отгонки воды можно было пренебрегать дополни-

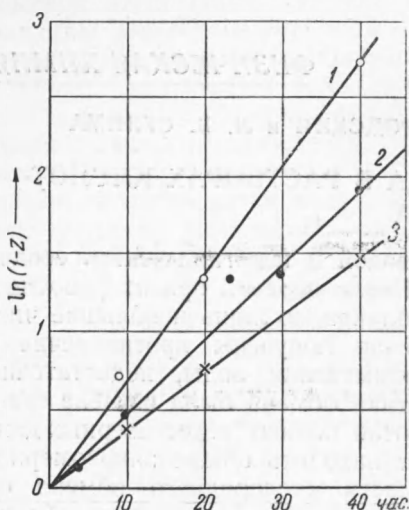


Рис. 1. 1 —  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ ; 2 —  $\text{NaH}_2\text{PO}_3 + \text{KOH}$ ; 3 —  $\text{NaH}_2\text{PO}_3 + \text{HAc}$

тельного обменом во время этой операции. Обмен изучался при 100° в растворах с молярными отношениями соли к воде, близкими к 1:3. Было также изучено влияние добавок  $\text{KOH}$  (1 мол. %) и уксусной кислоты (0,6 мол. %). Полученные результаты представлены на рис. 1. При комнатной температуре не было обнаружено обмена. Обмен несколько замедляется в присутствии кислоты или основания в каталитических количествах.

Фосфористая кислота, полученная гидролизом  $\text{PCl}_3$ , содержала 0,4% воды. После обмена вода отгонялась в вакууме 2 часа при комнатной температуре, затем 3 часа при 63—65°. Обмен изучался при 63° в растворах с молярными отношениями кислоты к воде, близкими к 1:2. Результаты опытов продолжительностью от 1/4 до 6 час. представлены на рис. 2. За время от-

деления воды происходил значительный дополнительный обмен, величина которого легко могла быть учтена из вида кинетической прямой. При смещении шкалы времени на 4 часа (что соответствует продолжительности отделения воды при температуре обмена) эта прямая выходит из точки пересечения координатных осей, в соответствии с кинетическим уравнением.

Фосфит натрия, полученный из кислоты, содержал 3,6% воды. В опытах при 100° за 10 час. изотопный состав воды не изменялся. Отсюда можно заключить, что если обмен идет, то полупериод его во всяком случае больше 500 час.

Фосфорная кислота обезвоживалась длительным нагреванием в вакууме при 100°. Продукт содержал 90,4%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 8,4% воды и 1,2% карбоната. После обмена проба воды для анализа отбиралась путем вакуумной перегонки без нагревания. Результаты представлены на рис. 2 (прямая 2, для которой масштаб оси абсцисс надо увеличить в 10 раз).

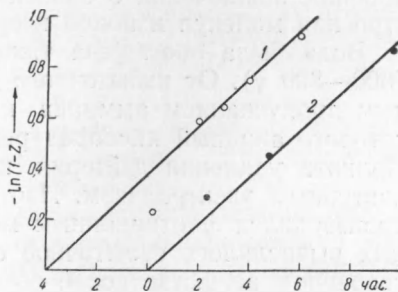


Рис. 2. 1 —  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ; 2 —  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Соли фосфорной кислоты  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  очищались перекристаллизацией и высушивались. В опытах до 2 дней при 100° не было обнаружено обмена. В более длительных опытах в кварцевых ампулах за 4—6 дней при 100° избыточная плотность воды уменьшалась для всех этих солей на величины до 5—7% от первоначальной. Но это уменьшение было плохо воспроизводимым и не росло с временем. Его, повидимому, следует приписать не обмену, а гидролитическому разложению соли при длительном нагревании. Повидимо-

му, так же нужно объяснять данные о медленном обмене в  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , найденные в (4).

Полученные величины констант скорости и полупериодов обмена сопоставлены в табл. 1.

Таблица 1

	$t^\circ$	$10^3 k$ , час <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}$ , час
$\text{H}_3\text{PO}_2$ . . . . .	40	>60	<0,2
$\text{H}_3\text{PO}_3$ . . . . .	63	2,3	6,5
$\text{H}_3\text{PO}_4$ . . . . .	100	0,23	70
$\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . . . . .	100	1,3	10
$\text{Na}_2\text{HPO}_3$ . . . . .	100	Не обнаружено обмена за 10 час.	
$\text{Na}_3\text{PO}_4, \text{Na}_2\text{HPO}_4,$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{K}_2\text{HPO}_4,$ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . . . . .	100	Не обнаружено обмена за 150 час.	

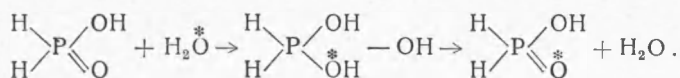
Сравнение скоростей обмена с учетом температуры показывает, что во всех трех кислотах он идет во много раз быстрее, чем в их солях. По скорости обмена кислоты и их соли располагаются в ряды:



и

гипофосфиты  $\gg$  фосфиты, фосфаты.

Эти различия можно объяснить следующим механизмом обмена. Наличие в кислотах поляризованных (формально двойных) связей  $\overset{+}{\text{P}} - \overset{-}{\text{O}}$  облегчает ведущее к обмену промежуточное присоединение воды с образованием орто-форм, например:



Такое присоединение воды сильно затруднено в анионах этих кислот, где свободный отрицательный заряд распределен между всеми атомами кислорода связей  $\text{P} - \text{O}^-$ , а атом фосфора теряет электрофильные свойства. С увеличением основности кислот накопление в них групп  $\text{OH}$  ведет к сильному понижению скорости обмена из-за того же уменьшения электрофильности фосфора и связанного с этим уменьшения способности образовывать орто-формы.

Этим же путем следует объяснить легкий обмен в конц.  $\text{HNO}_3$  (7) и отсутствие его в нейтральных растворах нитратов (1, 2, 6), легкий обмен в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , бисульфатах и отсутствие его в разбавленной кислоте и сульфатах (2, 4, 8), гораздо более быстрый обмен в  $\text{CO}_2$  и бикарбонатах, а также в  $\text{SO}_2$  и бисульфатах, чем в карбонатах и сульфитах (6), наличие обмена в кетонах, альдегидах и отсутствие его в спиртах и однозамещенных фенолах, медленный обмен в карбоновых кислотах и отсутствие его в ацетатах (3). Во всех этих случаях обмен связан со способностью поляризованных связей  $\text{S} = \text{O}$ ,  $\text{N} = \text{O}$  и  $\text{C} = \text{O}$  недиссоциированных кислот или ангидридов, присутствующих в растворе (или же образующихся в результате гидролиза кислых солей), присоединять воду. В свободных анионах отрицательный заряд у кислородных атомов сильно уменьшает способность к присоединению воды у групп  $\text{S} - \text{O}^-$ ,  $\text{N} - \text{O}^-$  и  $\text{C} - \text{O}^-$ .

В прошлых работах одного из нас (<sup>9, 3</sup>) уже указывалось, что типичный для водородного обмена ионизационный механизм перенесения протонов (дейтеронов) путем протолитических реакций не характерен для кислородного обмена, где ему должно было бы соответствовать перенесение гидроксильного иона, что возможно лишь у достаточно сильных оснований. Там же указывалось, что для кислородного обмена типичны механизмы реакций с участием воды, путем гидролиза или промежуточного образования орто-форм. Первый из них в ряде случаев доказан. Второй уже раньше был предложен для обмена в ацетальдегиде и в кислых сульфатах (<sup>2</sup>). Приведенные выше данные, повидимому, подтверждают его широкую распространенность.

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

Поступило  
22 VII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Бродский, Е. И. Донцова, Докл. АН УССР, № 5, 39 (1939); № 6, 3 (1940). <sup>2</sup> T. Titani, K. Goto, Bull. Chem. Soc. Japan, 14, 77 (1939). <sup>3</sup> А. И. Бродский, Химия изотопов, изд. АН СССР, 1952, стр. 211. <sup>4</sup> E. R. S. Winter, M. Carlton, H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc. Lond., 131 (1940); 631 (1942). <sup>5</sup> Л. В. Сулима, А. И. Бродский, Укр. хим. журн., 17, 165 (1951); ДАН, 85, 1277 (1952). <sup>6</sup> G. A. Mills, J. Am. Chem. Soc., 62, 2833 (1940); G. A. Mills, H. C. Urey, *ibid.*, 62, 1019 (1940); N. F. Hall, O. R. Alexander, *ibid.*, 62, 3455 (1940). <sup>7</sup> R. Klein, B. A. Friedel, *ibid.*, 72, 3810 (1950). <sup>8</sup> J. M. Hyde, *ibid.*, 63, 873 (1941); J. Halpern, H. Taube, *ibid.*, 74, 375 (1952). <sup>9</sup> А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 3 (1949).