Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ и Н. А. ВЫСОЦКАЯ

ОБМЕН КИСЛОРОДА В КИСЛОТАХ ГАЛОИДОВ И ЕГО МЕХАНИЗМ

В работе (1) было высказано предположение, что в ряде неорганических кислот и их анионов изотопный обмен кислорода в водном растворе совершается путем обратимого присоединения воды к двойной связи $X=O$ или X^+-O^- с промежуточным образованием ортосоединения:

$$X^+-O^- + H_2\overset{*}{O} = X\begin{matrix}\diagup \overset{*}{O}H \\ \diagdown OH\end{matrix} = X^+-\overset{*}{O}^- + H_2O.$$

Этот механизм раньше принимали лишь для карбонильной группы, где он не вызывает сомнений. В (1) было показано, что он хорошо объясняет как найденные нами различия скоростей обмена в кислотах фосфора, так и литературные данные по кислородному обмену в ряде других неорганических кислот и их солей.

Рассматриваемый механизм, очевидно, возможен лишь в тех случаях, где атом X в обменивающемся соединении способен присоединять группу OH воды с увеличением своего координационного числа.

Для подтверждения этого механизма следовало сравнить обмен в однотипных соединениях, в которых атомы X обладают или не обладают такой способностью. Хорошим примером могут служить перхлораты и периодаты. В первых хлор имеет максимальное для него координационное число 4, отвечающее 4 насыщенным парам электронов. Наоборот, иод легко увеличивает путем координации это число до 7 (как, например, в кислоте H_5JO_6) (2). Согласно рассматриваемому механизму, нужно было ожидать легкого обмена кислорода в периодатах и отсутствия его в перхлоратах. В кислотах HXO_3 и их солях обмен должен идти легко в иодатах, труднее в броматах и еще труднее в хлоратах, соответственно склонности к увеличению координационного числа сверх 3 и стерическим условиям.

Литературные данные о кислородном обмене в этих соединениях — неполные и частично противоречивые из-за больших методических ошибок в ранних работах. Для периодатов они вовсе отсутствуют. Ниже приводятся результаты наших более точных измерений в сопоставлении их с прежде опубликованными данными.

В большинстве опытов обмен изучался обычным способом: флотационным измерением уменьшения плотности тяжелокислородной воды, освобожденной электролизом от избыточного дейтерия. Ее избыточная плотность до обмена была около 1200 γ. В отдельных случаях для мало растворимых или нестойких солей обмен изучался по содержанию O^{18} в их кислороде, находимому масс-спектрометрическим методом. Для этого выделившийся при нагревании соли кислород пропускался при 400° над углем, обезгаженным в вакууме. В полученном CO_2

измерялись отношения высот пиков масс 46 и 44 с поправкой на содержание C^{13}. Точность изотопного анализа обоими способами была 1—2% от содержания O^{18} в кислороде. Обмен в $HClO_4$, которая стойка лишь в растворе, изучался смешиванием навесок 70% кислоты и тяжелой воды; после обмена порция воды отгонялась в вакууме для флотационного анализа. Соли и кислоты были нами очищены или получены обычными способами. Их чистота была проверена соответствующими качественными пробами и ацидиметрическим или иодометрическим титрованием. Ни одна из них не содержала больше 1—2% примесей. Обмен выше 100° велся в запаянных кварцевых ампулах в глицериновом термостате.

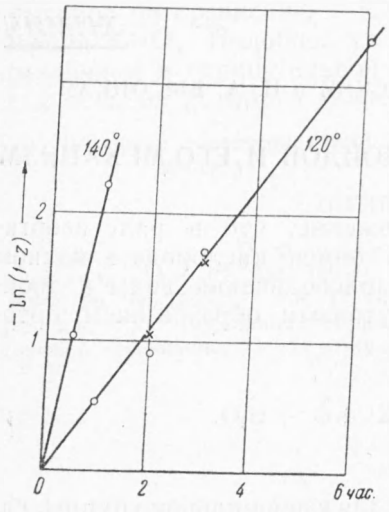


Рис. 1

Перхлораты. В надхлорной кислоте за 1 час при 160° нет обмена. Литературных данных об этой кислоте не имеется. В $NaClO_4$ нет обмена за 5 час. при 160° (также в 1 *н* NaOH), что согласуется с прежними данными ([3], [4]) об отсутствии обмена за длительное время при 100°.

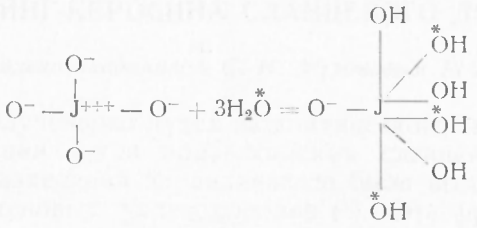
Периодаты. Обмен в них раньше не изучался. Мы нашли полный обмен в надиодной кислоте и в $NaJO_4$ (также в 1 *н* NaOH) при комнатной температуре менее чем за 20 мин., требуемых на растворение вещества и отгонку воды для анализа. Тот же результат дал масс-спектрометрический анализ кислорода из KJO_4 после быстрого растворения соли и выделения из раствора пробы ее для анализа.

Хлораты. В нейтральном растворе $NaClO_3$ нет обмена за 9 час. при 160° в согласии с прежними данными ([3-5]). В 1 *н* H_2SO_4 при 100° за 10 час. найдено 57% обмена по плотности воды и 59% по масс-спектрометрическому анализу кислорода соли в растворе 1,7 г соли на 1 г воды. Это отвечает константе скорости $2{,}2\cdot10^{-5}$ сек$^{-1}$ (полупериод 8,0 час.). Раствор из 0,47 г $KClO_3$ в 1 г 1 *н* H_2SO_4 дал при той же температуре за 5 и 10 час., соответственно, 42 и 64% обмена, что отвечает константе скорости $2{,}9\cdot10^{-5}$ сек$^{-1}$ (полупериод 6,6 час.). При 160° в 1 *н* H_2SO_4 и 1 *н* HCl за 3 часа найдено, соответственно, 30 и 50% обмена в $NaClO_3$, но эти величины недостоверны из-за значительного разложения соли. Литературные данные об обмене в кислых растворах хлоратов ([5], [6]) качественно отвечают нашим. В 1 *н* NaOH за 9 час. при 160° уменьшение плотности воды отвечало 25% обмена в $NaClO_2$, но этот результат также недостоверен, так как за это время разложилось 10% соли. Литературные данные об обмене в хлоратах в щелочной среде ([4], [5]) противоречивы.

Броматы. Обмен в $LiBrO_3$ идет с измеримой кинетикой. На рис. 1 приведена зависимость $-\ln(1-z)$ от времени, где z — доля обмена от равновесного для 120 и 140° в растворах, содержащих около 1,3 г соли на 1 г воды. Кружками обозначены данные для нейтральных растворов, а крестиками — для растворов в 0,5 *н* LiOH. Из них видно, что щелочь заметно не влияет на скорость обмена. Константа скорости равна $1{,}5\cdot10^{-4}$ сек$^{-1}$ для 120° и $6{,}1\cdot10^{-4}$ сек$^{-1}$ для 140° (полупериоды 1,3 и 0,31 час.). Энергия активации равна 23 ккал/моль и предэкспоненциальный фактор $10^{12{,}3}$ сек$^{-1}$. При 25° найден обмен на 13% за 70 час., что отвечает константе скорости $7\cdot10^{-7}$ сек$^{-1}$ (полупериод 280 час.). Наши результаты качественно совпадают с прежними данными ([3], [6]).

Иодаты. Раствор J_2O_5 и раствор $LiJO_3$ (также в 1 *н* LiOH) дали полный обмен при комнатной температуре менее чем за 20 мин., требуемых на растворение вещества и отгонку воды для анализа. Это согласуется с данными ([6]), но противоречит ([3]), где в нейтральной и щелочной среде ошибочно был найден лишь частичный обмен в иодатах при 100° за 9—24 часа. Для HJO_3 имелись лишь данные ([7]) о полном обмене при комнатной температуре за время меньше 4 дней.

Таким образом, в согласии с высказанными выше предположениями, кислородный обмен идет очень быстро в периодатах и отсутствует в перхлоратах. Для первых его механизм отвечает известной реакции их гидратации с увеличением координационного числа иода от 4 до 7:



В перхлоратах увеличение координационного числа хлора выше 4 невозможно и обмена нет. Увеличение его от 3 до 4 в кислотах HXO_3 возможно для всех трех галоидов, но в иодате оно идет гораздо легче, чем в бромате и хлорате. В последнем оно, повидимому, дополнительно затрудняется стерическими условиями, связанными с малым радиусом иона хлора ([2]). Эти стерические препятствия обнаруживаются, в частности, в том, что хлор дает интергалоидное соединение ClX_3 лишь с фтором и что хлораты менее стабильны, чем броматы и тем более иодаты. Сильное ускорение кислотами обмена в хлоратах связано, повидимому, с равновесной реакцией их распада с образованием ClO_2^-, для которого в кислом растворе был найден умеренно быстрый обмен ([6]). Обмен в броматах и иодатах в кислой среде не мог быть изучен из-за их разложения. Очевидно, что столь большие различия в скоростях обмена однотипных соединений трех галоидов не могут быть объяснены одними лишь различиями в количественных характеристиках связей, а зависят от разных валентных свойств галоидов. Поэтому данные этой работы служат дальнейшим подтверждением предлагаемого механизма кислородного обмена в растворах через промежуточное обратимое присоединение воды по связи центрального иона с кислородом.

Мы благодарим И. П. Грагерова за постоянную помощь в работе.

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

Поступило
30 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Бродский, Л. В. Сулима, ДАН, **92**, 589 (1953). [2] N. V. Sidgwick, The Chemical Elements and their Compounds, Oxford, 1951, p. 1097. [3] N. F. Hall, O. R. Alexander, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3455 (1940). [4] E. R. S. Winter, M. Careton, H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc. London, 131 (1940). [5] T. Titani, K. Goto, Bull. Chem. Soc. Japan, **14**, 77 (1939). [6] J. Halpern, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., **74**, 375 (1952). [7] А. И. Бродский, Е. И. Донцова, Докл. АН УССР, № 5, 3 (1939); № 6, 39 (1940).