

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Б. НЕЙМАН и Р. В. ПРОЦЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ИОДА МЕЖДУ
ИОДИСТЫМ НАТРИЕМ И ИОДИСТЫМ ЭТИЛОМ
В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ

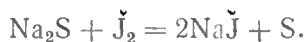
(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 16 I 1950)

Метод обогащения радиоактивных изотопов, предложенный в 1934 г. Сциллардом и Чалмерсом (1) в разобранном этими авторами случае обогащения J^{128} , предполагает отсутствие обмена между C_2H_5J и J' . Обмен между C_2H_5J и NaJ в различных растворителях качественно изучал ряд исследователей (2-5). Было показано, что в спиртовых растворах при низких температурах обмен идет медленно, а при 100° быстро.

В 1942—1943 гг. появились две работы (6,7), в которых обмен между C_2H_5J и NaJ в спиртовых растворах был изучен количественно. В этих исследованиях применялся 25-минутный изотоп иода J^{128} , и поэтому продолжительность кинетических опытов была ограничена несколькими часами.

В настоящей работе мы пользовались смесью долго живущих радиоактивных изотопов иода, что позволило нам ставить длительные опыты и, таким образом, расширить область исследования в сторону низких температур. Методика получения и выделения радиоактивных изотопов иода описана в наших предыдущих публикациях (8,9).

Активный иодистый натрий получался по реакции



Выделившаяся сера отфильтровывалась, а NaJ с добавкой неактивного NaJ растворялся в спирте, причем готовился 0,2 *N* раствор. Этот раствор перед началом кинетического опыта смешивался с равным объемом 0,2 *N* спиртового раствора C_2H_5J . Раствор предварительно подогревался или охлаждался до температуры опыта.

Таким образом, опыты велись с растворами, в которых $[NaJ] = [C_2H_5J] = 0,1$ моль/л. Колбочки с испытуемыми растворами помещались в термостат, температура которого поддерживалась постоянной.

По ходу реакции отбирались пробы, которые быстро охлаждались, после чего производилось разделение смеси путем встряхивания ее с бензолом. После отделения водного слоя растворенные в нем ионы J осаждались $AgNO_3$. Из бензольного слоя C_2H_5J подвергался гидролизу, после чего радиоид переводился в осадок AgJ . Активность иодистого серебра определялась при помощи счетчика Гейгер-Мюллера.

Во всех опытах часть NaJ, идущего для приготовления смесей с C₂H₅J, осаждалась AgNO₃ и образующийся активный осадок AgJ применялся в качестве „свидетеля“.

Результаты наших опытов при температурах 10, 20, 30, 40 и 80° представлены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетика обмена иодом между NaJ и C₂H₅J при различных температурах ([NaJ] = [C₂H₅J] = 0,1 моль/л)

Т-ра в °С	t, час.	Активность				k · 10 ⁴ $\frac{\text{л}}{\text{моль/сек.}}$
		C ₂ H ₅ J	NaJ	ΣJ	свидетель	
10	5	17	265	282	282	0,23
	10	19	244	263	270	
	15	20	227	247	249	
	24	21	201	222	231	
20	10	48	153	201	208	0,92
	17	59	120	179	180	
	24	53	87	140	136	
30	2	49	177	226	228	2,15
	4	54	163	217	219	
	6	64	149	213	213	
	8	69	139	208	209	
	10	71	133	204	206	
	16	50	60	110	112	
	20	49	55	104	104	
24	46	48	94	97		
40	3	78	155	233	243	4,2
	5	75	123	198	200	
	10	71	81	152	148	
	12	65	68	133	142	
80	5 мин.	50	138	188	180	153
	10 »	78	104	182	182	
	20 »	90	94	184	182	

Если реакция изученного нами изотопного обмена является бимолекулярной, то константа ее скорости может быть вычислена по формуле

$$k = \frac{1}{(a+b)t} \ln \frac{1}{1 - \left(1 + \frac{b}{a}\right) \frac{x}{c}} \quad (1)$$

В нашем случае $a = [C_2H_5J] = b = [NaJ] = 0,1$ и формула (1) приводится к виду:

$$k = \frac{11,5}{t} \lg \frac{1}{1 - 2 \frac{x}{c}} \quad (2)$$

где c — суммарная активность иода (равная активности „свидетеля“), а x — активность иодистого этила.

Результаты наших опытов изображены на рис. 1 в координатах $\lg \frac{1}{1 - 2 \frac{x}{c}}$ и t .

Как видно из рис. 1, экспериментальные точки ложатся на прямые, проходящие через начало координат, что свидетельствует о применимости формулы (2) к исследованной реакции. Значения констант скорости изотопного обмена, вычисленные по наклону прямых на рис. 1, приведены в последнем столбце табл. 1.

Для определения энергии активации изученной нами реакции обмена значения констант изображены на рис. 2 в координатах $\lg k$ и $1000/T$. Точки хорошо ложатся на прямую, по наклону которой можно найти значение $E = 19000$ кал/моль. Эта величина в пределах погрешности опытов совпадает со значениями энергии активации, найденными в работах Зелига, Хьюлла и Мак-Кэя (6, 7).

Значения констант скорости реакции обмена $C_2H_5J + NaJ$, найденные в работах этих авторов, несколько выше наших. Возможно, что небольшое расхождение объясняется тем, что мы работали с более концентрированными растворами.

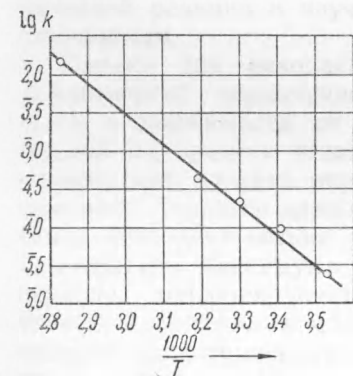


Рис. 2. Зависимость константы изотопного обмена от температуры

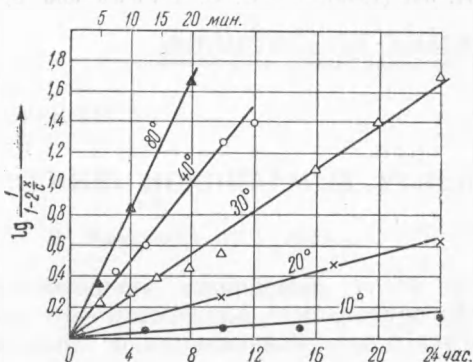


Рис. 1. Изменение глубины x/c изотопного обмена $C_2H_5J + NaJ$ со временем. Верхняя шкала относится к опыту при 80°

Как показали Эванс и Сэгден (10) в недавно опубликованной работе, алкилгалогениды при проведении изотопного обмена реагируют с ионами галоида, а не с молекулами. Возможно, что коэффициенты активности J' в изученных нами спиртовых растворах заметно изменяются с концентрацией. Это может послужить объяснением некоторого уменьшения констант скорости изотопного обмена при увеличении концентрации NaJ .

Если исходить из формулы для константы скорости бимолекулярной реакции

$$k = P \frac{N_0}{1000} \sigma^2 \sqrt{\frac{8\pi RT M_1 M_2}{M_1 + M_2}} e^{-E/RT} \quad (3)$$

и принять для стерического фактора значение $P = 0,1$, то определенные нами значения k и E приводят к правдоподобной величине эффективного диаметра $\sigma \cong 3 \cdot 10^{-8}$ см.

Поступило
31 X 1949

¹ L. Scillard and T. A. Chalmers, *Nature*, **134**, 462 (1934). ² F. Juliusburger, B. Topley and J. Weiss, *Journ. Chem. Phys.*, **3**, 437 (1935). ³ D. E. Hull, C. H. Shiflett and S. C. Lind, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **58**, 535 (1936). ⁴ D. E. Hull, C. H. Shiflett and S. C. Lind, *ibid.*, **58**, 1822 (1936). ⁵ H. A. C. McKay, *Nature*, **139**, 283 (1937). ⁶ H. Seelig and D. E. Hull, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **64**, 940 (1942). ⁷ H. A. C. McKay, *ibid.*, **65**, 702 (1943). ⁸ Б. Г. Дзантиев и М. Б. Нейман, *Усп. физ. наук*, **35**, 154 (1948). ⁹ К. Б. Заборенко, М. Б. Нейман и В. И. Самсонова, *ДАН*, **64**, 541 (1949). ¹⁰ C. C. Evans and S. Sugden, *Journ. Chem. Soc.*, 270 (1949).

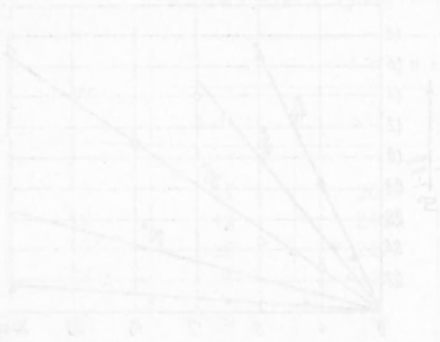


Рис. 1. Зависимость $\ln I$ от времени t для различных температур. Прямые относятся к 100°C , кривые к 110°C .

Зависимость скорости реакции от температуры, как и в случае с другими реакциями, описывается уравнением Аррениуса. Для реакции (1) можно записать уравнение Аррениуса в виде $k = A e^{-E/RT}$, где k — константа скорости, A — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, R — газовая постоянная, T — температура. Логарифмируя это уравнение, получим $\ln k = \ln A - E/RT$. Если построить график $\ln k$ от $1/T$, то получим прямую линию, из которой можно определить энергию активации E и предэкспоненциальный множитель A .



Рис. 2. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для реакции (1). Прямая относится к 100°C , кривые к 110°C .

$$(3) \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Из уравнения (3) можно определить энергию активации E по известным значениям k_1 , k_2 , T_1 и T_2 . Для этого необходимо измерить константы скорости при двух различных температурах. В данном случае k_1 и k_2 определены по графикам Рис. 1.