

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

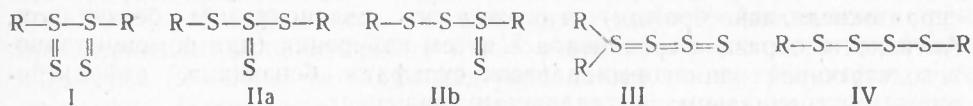
Е. Н. ГУРЬЯНОВА, член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН и Л. С. КУЗИНА

РЕАКЦИИ ОБМЕНА АТОМОВ СЕРЫ В ПОЛИСУЛЬФИДАХ

В работе по исследованию превращения диэтилдисульфида в диэтилтрисульфид с помощью радиоактивного изотопа серы нами было показано (1), что при образовании диэтилтрисульфида из диэтилдисульфида и элементарной серы последняя входит в молекулу диэтилдисульфида, располагаясь между атомами серы. Что касается связей C—S, то они при этом не затрагиваются. Получается трисульфид строения R—S—S—S—R с радиоактивной серой посередине. При обработке полученного радиоактивного трисульфида в щелочной среде регенерируется диэтилдисульфид, причем отщепляется средний атом серы, что явствует из того, что полученный диэтилдисульфид не содержит радиоактивной серы.

В связи с этими результатами интересно было исследовать поведение атомов серы как в более богатых серой органических полисульфидах, так и в неорганических. Путем применения радиоактивного изотопа серы S³⁵ в настоящей работе рассмотрен вопрос об эквивалентности атомов серы в диэтилтетрасульфиде и в неорганических полисульфидах Na₂S₂, Na₂S₃, и Na₂S₄.

Структура полисульфидных мостиков в органических полисульфидах, содержащих более 3 атомов серы, до сих пор точно не установлена. Для диэтилтетрасульфида возможны следующие структурные формулы:



Исходя из того, что органические тетрасульфиды при обработке щелочью теряют 2 атома серы и переходят в дисульфид, было высказано предположение, что тетрасульфиды имеют структуру I. Некоторые авторы на основании химического поведения тетрасульфидов высказывались в пользу формулы II. Беззи, исследуя вязкость растворов полисульфидов, пришел к выводу, что структура III наиболее вероятна. Однако в последних работах по спектрам поглощения полисульфидов (2) сделан вывод о цепочечной структуре IV.

Мы сделали попытку получить некоторые данные о строении полисульфидов путем введения радиоактивной серы и наблюдения за активностью при реакциях.

Диэтилтетрасульфид, содержащий радиоактивную серу, мы получили из обычного диэтилтрисульфида и радиоактивной элементарной серы. Синтез проводился по методике и при условиях, аналогичных тем, которые используются при синтезе диэтилтрисульфида (1) из диэтилдисульфида и радиоактивной серы.

Полученный нами диэтилтетрасульфид имел следующие константы: n_D^{20} 1,62086; содержание серы 68,85%, вычислено 68,81%.

Следует отметить, что литературные данные по константам диэтилтетрасульфида довольно разноречивы, так например, показатель преломления диэтилтетрасульфида, по данным различных авторов, равен: n_D^{19} 1,6105; n_D^{13} 1,58436; n_D^{20} 1,61809; n_D^{12} 1,61730.

Это объясняется, вероятно, тем, что диэтилтетрасульфид при перегонке в вакууме довольно легко разлагается на диэтилтрисульфид и серу; низкие показатели преломления, очевидно, относятся не к чистому диэтилтетрасульфиду, а к смеси диэтилтетра- и трисульфидов.

По нашим наблюдениям, при нагревании диэтилтетрасульфида до 120—140° при давлении 2—3 мм рт. ст. отгоняется фракция, представляющая собой смесь диэтилтетра- и трисульфидов с показателем преломления от 1,58 до 1,61 в зависимости от условий перегонки. Медленная перегонка дает фракцию с более низким показателем преломления, более богатую диэтилтрисульфидом; при быстром нагревании отгоняется фракция с более высоким показателем преломления, с большим содержанием диэтилтетрасульфида. От полученной смеси можно в мягких условиях (при температуре бани 65—70° и давлении 2—3 мм) отогнать диэтилтрисульфид ($t_k = 63$ —64° при $p = 2$ —3 мм, n_D^{21} 1,56804); остаток представляет собой диэтилтетрасульфид.

Надо было проверить не связано ли такое поведение диэтилтетрасульфида с какими-либо особенностями, обусловленными примененным методом синтеза. Для этого мы приготовили диэтилтетрасульфид из иодистого этила и тетрасульфида натрия. Полученный препарат ведет себя при разгонке в вакууме точно так же, как и первый, и имеет те же константы.

Для установления того, какие атомы серы в полученном нами диэтилтетрасульфиде являются радиоактивными, т. е. для определения, к какому месту молекулы диэтилтрисульфида присоединился атом серы, при образовании диэтилтетрасульфида мы подвергли его последовательному разложению. Сначала путем перегонки в вакууме провели разложение до трисульфида, полученный трисульфид путем обработки щелочью перевели в диэтилдисульфид.

Все препараты анализировались на содержание радиоактивной серы.

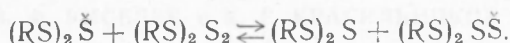
Для этого вся сера переводилась в сульфат-ион (органические препараты и элементарная сера сжигались по методу Кариуса, сульфидная сера окислялась бромом) и осаждалась солянокислым бензидином. Активность образцов сравнивалась путем измерения (при помощи торцового счетчика) одинаковых навесок сульфата бензидина, отфильтрованных в специальных металлических чашечках.

Диэтилтрисульфид, полученный при разложении радиоактивного диэтилтетрасульфида, оказался радиоактивным. Разложение в щелочной среде полученного диэтилтрисульфида на дисульфид и серу дало следующие результаты: активность образцов, полученных из диэтилтрисульфида, составила 512 имп/мин, из диэтилдисульфида — 0 имп/мин, из серы (Na_2S) — 1540 имп/мин.

Таким образом, диэтилдисульфид, полученный в результате разложения радиоактивного диэтилтетрасульфида, не содержит радиоактивных атомов серы. Присоединение и выделение атомов серы в этилполисульфидах происходит за счет средних атомов серы. Связи C—S при этих реакциях не нарушаются, обмена с атомами серы, связанными с углеродными атомами, не происходит. В этом отношении поведение диэтилтетрасульфида аналогично поведению диэтилтрисульфида (1).

Сравнительно легкая подвижность средних атомов серы в органических полисульфидах и устойчивость атомов серы, связанных с углеродными атомами, наблюдалась нами также в специальных опытах по обмену. Был взят обычный диэтилтетрасульфид (n_D^{20} 1,62086, содержание серы 68,8%) и радиоактивный диэтилтрисульфид (n_D^{20} 1,56804, содержа-

ние серы 62,3%), причем радиоактивным в диэтилтрисульфиде был средний атом серы $R-S-S-S-R$. Смесь нагревалась в течение 2 час. при 95—100° (в атмосфере азота), и затем с помощью разгонки в вакууме диэтилтрисульфид был отделен от диэтилтетрасульфида. Оба препарата были окислены по методу Кариуса и проанализированы на содержание радиоактивной серы. Диэтилтетрасульфид, не содержащий радиоактивной серы до опыта, оказался радиоактивным, причем реакция за это время прошла почти до равновесия с учетом, что в тетрасульфиде обменялись 2 атома серы. При обработке щелочью как диэтилтрисульфида, так и диэтилтетрасульфида получен дисульфид, не содержащий радиоактивных атомов серы. Следовательно, обмен средних атомов серы довольно легко идет по уравнению



Обмен между средними атомами серы и атомами серы, связанными с углеродом, не наблюдался, даже при нагревании радиоактивного диэтилтрисульфида ($R-S-S-S-R$) в течение 4 час. при 210°.

Вопрос о механизме реакции и кинетике обмена серы в полисульфидах будет предметом дальнейшей работы.

Совокупность полученных нами данных позволяет сделать некоторые выводы относительно структуры диэтилтетрасульфида. Представляется

необоснованным предположение о формуле III, ибо в этом случае только один атом серы связан непосредственно с атомами углерода, между тем сопоставление активностей тетра-, три- и дисульфидов указывает на то, что таких атомов в полисульфидах два.

Таблица 1

Полисульфид	Активность образцов		
	Na ₂ S _n	H ₂ S	S
Na ₂ S ₂ (Na ₂ S \check{S})	1392	1360	1408
Na ₂ S ₃ (Na ₂ S _{2\check{S})}	2848	2768	2832
Na ₂ S ₄ (Na ₂ S ₃ S)	2032	2032	1952

Маловероятной кажется также структура I, так как исходный трисульфид представляет собой, как известно, цепочечную молекулу $R-S-S-S-R$ и едва ли происходит перестройка цепочки при присоединении дополнительного атома серы; кроме того, при перегонке в вакууме (2—4 мм) тетрасульфид распадается, давая трисульфид, а не дисульфид. Однозначное решение вопроса о том, имеет ли диэтилтетрасульфид структуру II или IV, на основании наших данных не представляется возможным, так как из-за обмена оба средних атома серы оказываются радиоактивными.

Исследование поведения атомов серы в неорганических полисульфидах представляет самостоятельный интерес, кроме того, вопрос этот имеет значение для синтеза органических полисульфидов, содержащих радиоактивную серу, из соответствующих галоидоалкилов и неорганических полисульфидов.

Полисульфиды натрия получены нами из Na₂S и серы, причем радиоактивный атом вводился в молекулу соответствующего полисульфида последним. Полученный полисульфид выделялся кристаллизацией и для проверки в нем определялось соотношение между натрием и серой. Затем вещество разлагалось разбавленной соляной кислотой на сероводород и серу. Активность исходного полисульфида и продуктов его разложения определялась в виде сульфата бензидина. Результаты приведены в табл. 1.

Из данных таблицы видно, что все атомы серы в неорганических полисульфидах практически одинаково активны.

Для проверки, не происходит ли обмен в полисульфидах под действием соляной кислоты в момент разложения (³), мы приготовили из радиоактивного трисульфида натрия диэтилтрисульфид и затем проанализировали его на содержание радиоактивной серы. Весь синтез был проведен в мягких условиях при комнатной температуре. Все три атома серы в полученном диэтилтрисульфиде оказались одинаково активными.

Таким образом, открывается возможность синтезировать диэтилтри- и тетрасульфиды, содержащие: а) средние активные атомы серы; б) крайние активные атомы серы (в связях C—S) и в) все активные атомы серы.

Повидимому, обмен атомов серы в неорганических полисульфидах происходит при их образовании

Поступило
3 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. Гурьянова, Я. К. Сыркин, Л. С. Кузина, ДАН, 86, № 5 (1952).
² E. A. Fehnel, M. Carmack, J. Am. Chem. Soc., 71, 84 (1949); I. A. Baer, M. Carmack, *ibid.*, 71, 1215 (1949); H. P. Koch, J. Chem. Soc., 394 (1949). ³ M. M. Haissinsky, D. Peschanski, J. de Chem. Phys., 47, 191 (1950).