

М. Б. НЕЙМАН, Е. С. ТОРСУЕВА, А. И. ФЕДОСЕЕВА и П. С. ШАНТАРОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТИОСУЛЬФАТА  
ИЗ  $H_2S$  И  $SO_2$  ПРИ ПОМОЩИ РАДИОСЕРЫ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 3 VI 1952)

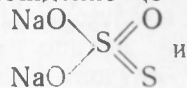
Как известно (1), тиосульфат может быть получен путем пропуска-ния сероводорода и сернистого газа в раствор щелочи по реакции:



В настоящей работе мы поставили перед собой цель исследовать механизм этой реакции с помощью радиосеры. При этом мы исходили из неравноценности атомов серы в тиосульфате, установленной в ра-боте Андерсона (2).

Избранный нами путь сводился к проведению реакции (1) между активным  $H_2S^{35}$  и неактивным  $SO_2$ , выделению  $Na_2S_2O_3$  и к отдель-ному измерению удельной активности обоих атомов серы в тиосуль-фате. Подобные опыты должны были установить происхождение цен-

трального и периферического атомов серы в молекуле



таким образом дать материал для выяснения механизма интересующей нас реакции.

Вероятность перехода атомов радиосеры от одних продуктов реак-ции к другим, который мог бы исказить результаты, сводится к ми-нимуму, так как в ряде работ (3-6) было показано, что реакции обмена  $Na_2S^{35}$  и  $Na_2S_2O_3$ ,  $S^{35}$  и  $SO_3^{--}$ ,  $S^{35}$  и  $SO_4^{--}$ ,  $S^{35}O_2$  и  $H_2SO_4$  и некоторые другие идут весьма медленно. Внутреннего обмена атомов серы не наблюдается даже при нагревании раствора тиосульфата до  $125^\circ$  в течение 5 час. (7).

Исходным материалом, содержащим радиосеру, нам служил  $BaS^{35}O_4$ . Путем восстановления сульфата бария водородом при  $900-1000^\circ$  мы получили  $BaS^{35}$ . Разлагая сульфид соляной кислотой, мы получили  $H_2S^{35}$ , который очищался многократной разгонкой и пере-водился в колбу 1 вакуумной установки, схема которой изображена на рис. 1. Сернистый газ, применявшийся для опытов, хранился в колбе 2. Далее в бюретки 3 и 3' вводились отмеренные объемы газов. Раствор  $NaOH$  заранее приготавливался в реакционном сосуде а, из которого удалялся воздух. Реакционный сосуд нагревался до  $60^\circ$  и в него вводились через трубки 5 сначала 1 объем  $H_2S^{35}$ , а потом 2 объема  $SO_2$ . Небольшие количества газов, оставшиеся в трубках, вытеснялись водородом, поступавшим через краны 4.

Реакция проходила гладко, и выход тиосульфата, согласно нашим анализам, был близок к 100%.

После проведения процесса реакционный сосуд снимался, его содержимое количественно переносилось в стакан, и тиосульфат осаждался небольшим избытком  $\text{AgNO}_3$ .

Тиосульфат серебра реагирует с водой по уравнению

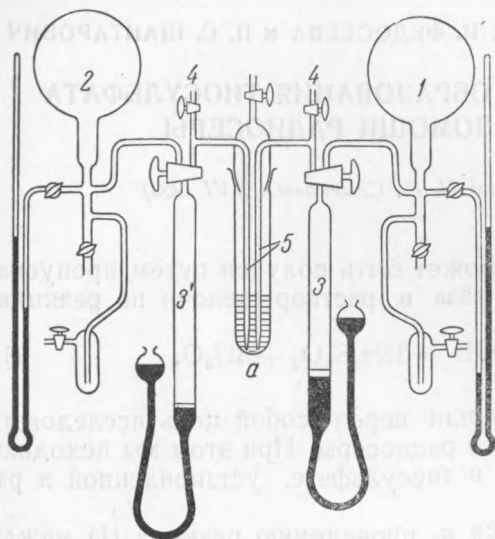
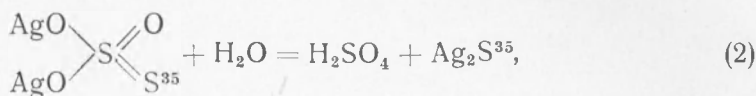


Рис. 1. Схема установки для синтеза тиосульфата. 1—2 — колбы с  $\text{H}_2\text{S}^{35}$  и  $\text{SO}_2$ ; 3 и 3' — бюретки для измерения  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ ; 4 — трубки для продувания  $\text{H}_2$ ; 5 — трубки для подачи  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  в реакционный сосуд *a*

причем в сульфид серебра количественно переходят периферические атомы серы (2).

Для нахождения условий количественного проведения гидролиза тиосульфата мы исследовали кинетику этой реакции при различных температурах. Результаты наших опытов при  $100^\circ$  приведены на рис. 2. Глубина превращения определялась при помощи осаждения ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в виде  $\text{BaSO}_4$  в различные моменты времени после начала реакции. Как видно из рисунка, кривая гидролиза  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  имеет типичную для топохимических реакций S-образную форму. При температуре кипения раствора процесс практически заканчивается через 20 мин. После проведения гидролиза мы отфильтровывали и промывали осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Далее этот осадок сплавлялся с содой

и селитрой и выщелачивался водой. Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  осаждались из раствора в виде  $\text{BaSO}_4$  (I). Из фильтрата, полученного после отделения сульфида серебра, избыток ионов  $\text{Ag}^+$  осаждался соляной кислотой. После отделения осадка из фильтрата ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  осаждались в виде  $\text{BaSO}_4$  (II). В специальных опытах раствор исходного  $\text{H}_2\text{S}^{35}$  окислялся бромом до  $\text{H}_2\text{S}^{35}\text{O}_3$ , которая также осаждалась в виде  $\text{BaSO}_4$  (III). Активность трех полученных осадков  $\text{BaSO}_4$  определялась при помощи торцового счетчика, причем вводилась поправка на самопоглощение и отражение электронов (8-10) по формуле

$$I = I_\infty (1 - e^{-\mu x}).$$

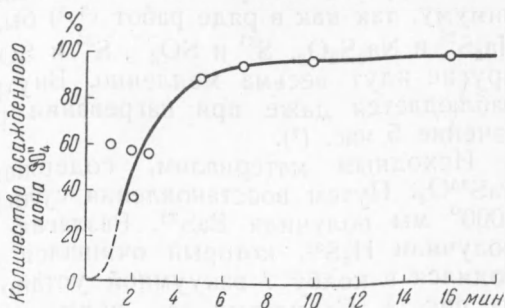


Рис. 2. Кинетика разложения  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при  $100^\circ$

Здесь  $I$  и  $I_\infty$  — активности, наблюдаемые при толщине слоя  $x$  мг/см<sup>2</sup> и при измерении толстых слоев,  $\mu$  — коэффициент поглощения. Результаты наших опытов по измерению самопоглощения  $\beta$ -частиц S<sup>35</sup> в BaSO<sub>4</sub>, изображенные на рис. 3, приводят к значению  $\mu = 0,28$  см<sup>2</sup>/мг. Пользуясь этой величиной, мы по измеренной активности  $I$  вычисляли значение  $I_\infty$ , пропорциональное удельной активности BaSO<sub>4</sub>. Результаты наших измерений сопоставлены в табл. 1.

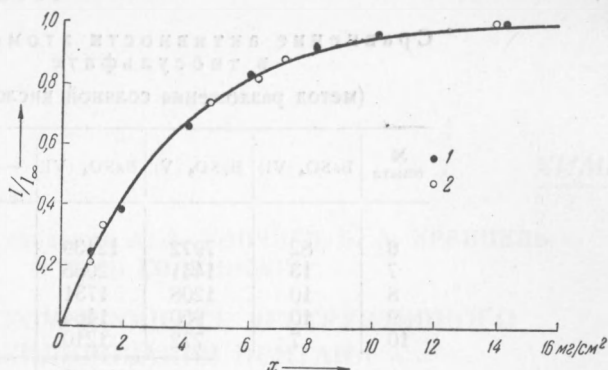


Рис. 3. Кривая самопоглощения BaS<sup>35</sup>O<sub>4</sub>. 1 — данные авторов, 2 — данные работы (11)

Как следует из таблицы, центральный атом тиосульфата, получающегося по реакции (I) происходит из неактивной SO<sub>2</sub>. Что касается

периферических атомов серы тиосульфата, то они происходят частично из H<sub>2</sub>S, а частично из SO<sub>2</sub>. Последний вывод вытекает из того, что отношение удельных активностей BaSO<sub>4</sub> (I) и BaSO<sub>4</sub> (III) меньше единицы.

Значительный разброс значений этого отношения, как показали специальные опыты, связан с нечистотой осадка Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В растворе имелся непостоянный избыток Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, что приводило к увлечению в осадок вместе с Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> труднорастворимой соли Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Разумеется, это приводило к снижению удельной активности содержащейся в осадке серы.

Таблица 1

Сравнение активности атомов серы в тиосульфате (метод разделения серебром)

№ опыта	BaSO <sub>4</sub> (I)	BaSO <sub>4</sub> (II)	BaSO <sub>4</sub> (III)	$\frac{\text{BaSO}_4 \text{ (I)}}{\text{BaSO}_4 \text{ (III)}}$
1	560	0	950	0,60
2	625	0	950	0,65
3	411	0	950	0,43
4	550	0	950	0,58
5	535	0	950	0,57

Для выделения чистого тиосульфата, мы поставили вторую серию опытов, в которых активный тиосульфат осаждался из кипящего раствора в виде соли триэтилендиаминникеля. Фиолетовые игольчатые кристаллы [NiEn<sub>3</sub>]S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> несколько раз перекристаллизовывались из воды, и их чистота доказывалась химическими методами. Кристаллы этой соли разлагались соляной кислотой по реакции



Сернистый газ вытеснялся струей водорода в ловушку с NaOH, в которой он окислялся бромной водой. Получающаяся H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> осаждалась в виде BaSO<sub>4</sub> (IV). Образующаяся при реакции (3) сера отфильтровывалась и очищалась путем растворения в CCl<sub>4</sub>. Далее она окислялась до H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, которая осаждалась в виде BaSO<sub>4</sub> (V). Наконец, из исходного H<sub>2</sub>S<sup>35</sup> готовился осадок BaSO<sub>4</sub> (VI), как было описано выше. Активности полученных осадков BaSO<sub>4</sub> сопоставлены в табл. 2.

Результаты второй серии опытов подтвердили ранее сделанный вывод, что центральный атом тиосульфата происходит из SO<sub>2</sub>. Что

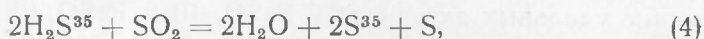
касается периферического атома серы, то его удельная активность оказалась равной 67% удельной активности серы исходного  $\text{H}_2\text{S}^{35}$ .

Таблица 2

Сравнение активности атомов серы  
в тиосульфате  
(метод разложения соляной кислотой)

№ опыта	$\text{BaSO}_4$ (VI)	$\text{BaSO}_3$ (V)	$\text{BaSO}_4$ (VI)	$\frac{\text{BaSO} \text{ (V)}}{\text{BaSO}_4 \text{ (VI)}}$
6	82	7972	12139	0,66
7	13	1441	2055	0,70
8	10	1208	1731	0,69
9	10	950	1464	0,65
10	7	772	1210	0,64
Среднее . .				0,67

Полученный результат свидетельствует о том, что реакция образования тиосульфата идет по схеме.



Из этой схемы в согласии с опытом вытекает, что  $2/3$  периферических атомов серы происходят из  $\text{H}_2\text{S}$ , а  $1/3$  — из  $\text{SO}_2$ .

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
12 VI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Некрасов, Курс общей химии, М., 1948, стр. 305. <sup>2</sup> E. V. Anderson, Zs. phys. Chem., **32**, 237 (1936). <sup>3</sup> H. H. Voge, N. F. Libby, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2474 (1937). <sup>4</sup> H. H. Voge, *ibid.*, **61**, 1032 (1939). <sup>5</sup> R. Muxart, B. Vocardin, P. Daudel, P. Wenger, J. Chim. Phys., **47**, 606 (1950). <sup>6</sup> T. H. Norris, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1220 (1950). <sup>7</sup> D. P. Ames, J. E. Willard, *ibid.*, **73**, 164 (1951). <sup>8</sup> L. E. Glendenin, A. K. Solomon, Science, **112**, 623 (1950). <sup>9</sup> G. K. Schweitzer, J. T. Garrett, J. Phys. Chem., **55**, 195 (1951). <sup>10</sup> Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман, В. Л. Тальрозе, Усп. хим., **18**, 402 (1949). <sup>11</sup> R. H. Hendricks, L. C. Ruynes, M. D. Thomas, J. Phys. Chem., **47**, 469 (1943).