

Член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ и Р. Е. ЕРЕМЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ТРИТИОНАТОВ ПРИ ПОМОЩИ
РАДИОАКТИВНОЙ СЕРЫ

Изучению реакций образования и разложения полиитионатов посвящено очень большое число работ. Применявшиеся в них препаративные и аналитические методы оказались недостаточными, о чем свидетельствует обилие разнообразных и противоречивых представлений о природе и путях этих сложных процессов.

Недостаточность обычных химических методов для выяснения этой проблемы побудила нас применить к ее изучению меченую серу. В настоящей работе сообщаются результаты изучения реакций образования тритионата и его гидролитического разложения.

Тритионат калия был получен тремя разными способами из соединений, содержащих радиоактивную серу в определенных положениях. Для определения ее распределения в тритионате последний разлагался кипячением с раствором углекислого калия по брутто-уравнению:

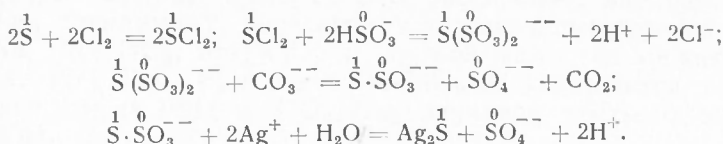


Получаемый тиосульфат, в свою очередь превращался в серебряную соль, гидролиз которой давал внешнюю серу в виде Ag_2S и внутреннюю (сульфитную) в виде SO_4^{--} .

Литературные данные ⁽¹⁾ об отсутствии обмена между обоими атомами серы в тиосульфате были нами подтверждены как специальными опытами, так и сообщаемыми ниже данными. Активность серы в сульфате от разложения тритионата определялась в виде $SrSO_4$ (так как Sr^{++} не осаждает тиосульфата). Все остальные соединения и элементарная сера превращались в сульфат по Кариусу и их активность измерялась в виде бензидинсульфата. Воспроизводимость измерений была 2—4% при исходной активности 3000—12000 импульсов за 5 мин. на 1 мг S. В последних, наиболее точных опытах конечный тиосульфат освобождался от остатков растворенного $SrSO_4$ переводом в бариевую соль, затем в натриевую добавлением Na_2SO_4 и, наконец, в серебряную добавлением $AgNO_3$. Отсутствие обмена серы между сульфатами и сульфитами, между сульфатами и тиосульфатами и между внешней серой тиосульфата и сульфитами было установлено раньше. Мы нашли, что за 26 час. при 25° нет обмена также между сульфатом и тритионатом.

1. Тритионат из двуххлористой серы и бисульфита ⁽²⁾. S_2Cl_2 была получена обычным путем из активной серы и хлора. Фракция, кипящая при 137°, донасыщалась хлором при охлаждении, затем остаток хлора удалялся продуванием CO_2 . Раствор SCl_2 в петролейном эфире смешивался с раствором КОН, насыщенным неактивным SO_2 до нейтрализации. Выпавший тритионат калия перекристаллизовывался, промывался спиртом, эфиром и сушился на холоду. Он был свободен от примесей Cl^- , SO_4^{--} , SO_3^{--} и высших полиитионатов.

Как видно из табл. 1, средний атом серы в тритионате имел ту же активность, что и исходная сера, а крайние атомы были неактивными. В согласии с этим сульфат от разложения тритионата и конечного тиосульфата был также неактивным. Если активность исходной серы принять равной единице, то распределение активности следующее:



Толкование этих результатов не вызывает сомнений. Двухлористая сера есть хлорангидрид сульфоксиловой кислоты, образующейся при ее гидролизе: $\text{SCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$. Замещение в сульфоксиловой кислоте двух гидроксильных групп сульфитными группами дает тритионат с указанным распределением активности:

Таблица 1

Тритионат из $\overset{*}{\text{S}}\text{Cl}_2 + \text{HSO}_3^-$

№№ опытов	Отношение активности		
	исходн. S SCl_2	исходн. S $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Ag_2S $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
1	1,00	2,99	2,99; 2,90*
2	1,02	2,93	2,82; 2,85
Принято	1	3	3

* Повторные опыты разложения.

$\text{S}(\text{OH})_2 + 2\text{HSO}_3^- = \text{S}(\text{SO}_3)_2^{--} + 2\text{H}_2\text{O}$. Эти данные подтверждают предложенное Д. И. Менделеевым ⁽³⁾ в 1870 г. строение тритионатов, основанное на нем предсказание этой реакции (осуществленной позднее) и ее механизма. Распределение активности при разложении тритионата показывает, что от него непосредственно отщепляется тиосульфатная группа с одновременным окислением сульфатной до сульфата.

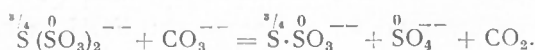
2. Тритионат из тиосульфата и SO_2 ⁽⁴⁾. Меченый тиосульфат $\overset{*}{\text{S}}\cdot\text{SO}_3^{--}$ получался растворением активной серы в растворе неактивного Na_2SO_3 , выделялся и очищался перекристаллизацией. Раствор

Таблица 2

Тритионат из $\overset{*}{\text{S}}\cdot\text{SO}_3^{--} + \text{SO}_2$

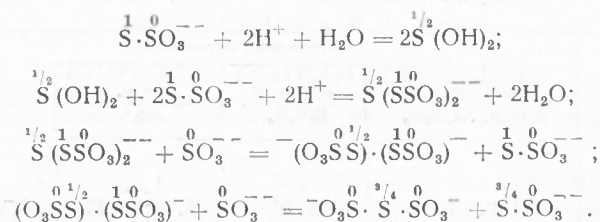
№№ опытов	Отношение активности		
	исходн. S $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	исходн. S $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	исходн. S Ag_2S
1	1,98	4,11	1,42; 1,32
2	2,10	3,99	(1,77)
3	2,02	3,98	1,33; 1,31
4	2,00	4,14	1,37; 1,36
Принято	2	4	4/3

Na_2SSO_3 с избытком твердой соли и небольшим количеством мышьяковистой кислоты насыщался неактивным SO_2 . Большая часть одновременно образующегося тетратионата выпадала из смеси после реакции. Раствор вливался в рассчитанное количество раствора ацетата калия. Выпадающий тритионат после перекристаллизации и промывки спиртом был свободен от примесей. Как видно из данных табл. 2, он имел $1/4$ активности исходной серы, которая распределяется следующим образом: неактивные крайние сульфитные атомы и $3/4$ исходной активности в среднем атоме серы; соответственно этому, сульфат от разложения тритионата и конечного тиосульфата был неактивным:



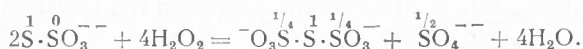
Рассматриваемая реакция и сходная с ней реакция Вакеродера ($\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$) изучались во многих работах с противоречивыми результа-

тами. Почти во всех новых работах предполагают, что первично образуется сульфоксиловая кислота. Экспериментально установлено ⁽⁵⁾, что в указанных условиях в присутствии мышьяковистой кислоты из полиитионатов сначала получается пентатионат, который, взаимодействуя с сульфитом, превращается в тетратионат и затем в тритионат. Наши данные полностью отвечают этой последовательности ступеней, если, как и выше, принять, что пентатионат получается замещением обоих гидроксильных групп в $S(OH)_2$ тиосульфатными группами, а полиитионаты превращаются из высших в низшие обменом тиосульфатных групп на сульфитные:



(так как обмен в правой и левой группе тетратионата одинаково вероятен и дает эквивалентную смесь $\overset{1}{S}(\overset{0}{SO_3})_2^{--} + \overset{1/2}{S} \cdot \overset{0}{SO_3}{}^{--}$ и $\overset{1/2}{S}(\overset{0}{SO_3})_2^{--} + \overset{1}{S} \cdot \overset{0}{SO_3}{}^{--}$). Первичное образование тиосернистой кислоты и из нее тетратионата ⁽⁶⁾, или первичное образование тритионата из $S(OH)_2 + 2HSO_3^-$ ⁽⁷⁾, или, наконец, первичное образование H_2SO ⁽⁸⁾, предполагаемые некоторыми авторами не согласуются с нашими результатами. В ставшем нам известным после окончания этой работы новом исследовании Фава ⁽⁹⁾ установлено, что полиитионаты обменивают серу с тиосульфатом путем обмена сульфитных групп с тиосульфатными. Как легко видеть, такой обмен может исказить первоначальное распределение активности в тритионате лишь в последних стадиях рассматриваемой реакции. Однако он протекает значительно медленнее этих стадий. Кроме того, воспроизводимость опытов и простые соотношения величин активности указывают на то, что возможный небольшой обмен не играет здесь существенной роли. Изотопный состав также не может быть изменен в результате имеющих место равновесных реакций: $S_nO_6^{--} + HSO_3^- = S_{n-1}O_6^{--} + HS_2O_3^-$, так как и в этом случае сульфитные группы обмениваются с тиосульфатными, не разрушаясь.

3. Тритионат из тиосульфата и перекиси водорода ⁽¹⁰⁾. 30% H_2O_2 прибавлялось к раствору Na_2SSO_3 при охлаждении по каплям до исчезновения щелочной реакции. При сильном охлаждении выпадала большая часть одновременно образующегося сульфата. Остаток последнего удалялся осторожным добавлением $BaCl_2$. После прибавления к фильтрату взвешенного количества ацетата калия тритионат осаждался спиртом и очищался обычным способом. Из табл. 3 видно, что он имел $1/2$ активности исходной серы, причем средний атом имеет исходную активность, а крайние — $1/4$ от нее. Одновременно образующийся сульфат имел $1/2$ активности исходной серы:



Такое распределение активности трудно объяснить иначе, как промежуточным образованием из тиосульфата симметричной кислоты с двумя атомами серы: $^-O_n\overset{1}{S} \cdot \overset{1}{S} \cdot SO_n^-$, обменом в ней группы SO_n на $\overset{1}{S} \cdot SO_3^{--}$ с одновременным окислением ее перекисью до сульфата. Так как такое замещение одинаково вероятно справа и слева, то оно ведет к эквивалентной смеси $^-O_3\overset{1}{S} \cdot \overset{1}{S} \cdot SO_3^{--} + \overset{0}{SO_4}{}^{--}$ и $^-O_3\overset{0}{S} \cdot \overset{1}{S} \cdot SO_3^{--} + \overset{1}{SO_4}{}^{--}$ или в среднем к указанному выше распределению. Из таких промежуточных

кислот возможны дитионовая, образование которой вместе с тритионовой было недавно обнаружено в жидкости Вакеродера ⁽¹¹⁾, или надсерная, которая также обнаруживается при действии перекиси водорода на сульфиты и тиосульфаты. По указанным выше причинам обмен серы между тиосульфатом и тритионатом не мог существенно влиять на полученные результаты.

Таблица 3

Тритионат из $\dot{S} \cdot SO_3^{--} + H_2O_2$

№№ опытов	Отношение активности			
	исходн. S исходн. $Na_2S_2O_8$	исходн. S $K_2S_2O_8$	исходн. S Ag_2S	$\frac{Ag_2S}{H_2SO_4} *$
1	—	—	1,02	4,26
2	2,16	2,16	1,17; 1,17	4,09; 4,11
3	2,05	2,01	1,04; 1,01	4,48; 4,37
4**	2,04	2,01	1,03; 1,02	4,03; 4,08
Принято	2	2	1	4

* От разложения конечного тиосульфата.

** Более тщательное разделение продуктов разложения тритионата.

Результаты настоящей работы непосредственно подтверждают взгляды Д. И. Менделеева на полиитионаты как дисульфоновые кислоты с цепочным расположением атомов серы, образованные замещением водорода в сернистых водородах сульфитными группами.

Из приведенных данных также следует, что при образовании и разрушении полиитионатов сульфитные и тиосульфатные группы входят в них и отщепляются без изменения. Поэтому, в частности, неправильны представления о взаимном превращении полиитионатов путем отщепления или присоединения атомов серы ⁽¹²⁾.

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

Поступило
26 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Buch-Andersen, Zs. phys. Chem., (B), **32**, 237 (1936); D. P. Ames, J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc., **73**, 164 (1951). ² H. Stamm, M. Goering, U. Feldmann, Zs. anorg. allg. Chem., **250**, 226 (1942). ³ Д. И. Менделеев, ЖРХО, **2**, 254, 276 (1870); Основы химии, 1 изд., Соч., **14**, стр. 468—481; 8 изд., 1908, стр. 343, 712. ⁴ A. Kurtenacker, F. Matejka, Zs. anorg. allg. Chem., **193**, 367 (1930). ⁵ E. H. Riesenfeld, G. Sydow, ibid., **175**, 49 (1928); A. Kurtenacker, A. Czernotzky, ibid., **175**, 367 (1928); A. Kurtenacker, I. Ivanow, ibid., **185**, 337 (1930). ⁶ H. Stamm, M. Goering, ibid., **242**, 413 (1939). ⁷ H. Basset, R. G. Durrand, J. Chem. Soc., 1401 (1927); F. Foerster et al., Zs. anorg. allg. Chem., **177**, 42, 61 (1929); **209**, 145 (1932); **217**, 175 (1934). ⁸ Я. И. Зильберман, ЖОХ, **10**, 1257 (1940). ⁹ A. Fava, Gazz. chim. Ital., **83**, 87 (1953). ¹⁰ R. Willstätter, Ber., **36**, 1831 (1903). ¹¹ Я. И. Зильберман, В. М. Фридман, ЖОХ, **10**, 347 (1940). ¹² F. Foerster, A. Hornig, Zs. anorg. allg. Chem., **125**, 86 (1922); **139**, 246 (1924); A. Kurtenacker, M. Kaufmann, ibid., **148**, 43 (1925).