

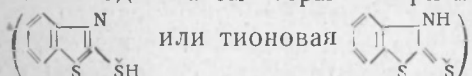
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Н. ГУРЬЯНОВА

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОБМЕНА СЕРЫ МЕЖДУ
2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛОМ И ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРОЙ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 3 VII 1954)

В работе (1) было найдено, что 2-меркаптобензтиазол(каптакс) вступает в реакцию обмена с элементарной серой при температуре $\sim 140^\circ$, реакция идет в растворе (в ксилоле, нафталине), а также при сплавлении. Обмен серы между каптаксом и элементарной серой в условиях вулканизации каучука и при сплавлении наблюдали Г. А. Блох, Е. А. Голубкова и Г. П. Миклухин (2). Было показано (1,2), что обменивается лишь один атом серы 2-меркаптобензтиазола: сера меркаптогруппы



обменивается. В данной работе исследовалась кинетика реакции обмена серы между 2-меркаптобензтиазолом и элементарной серой в растворе при различных концентрациях в интервале температур от 130 до 180° . В качестве растворителя был взят нафталин ч. д. а. сублимированный (т. пл. $80,1^\circ$). 2-Меркаптобензтиазол дважды переосаждался из щелочного раствора соляной кислотой, перекристаллизовывался два раза из бензола и один раз из воды (т. пл. 181°). Радиоактивная сера для проведения опытов по обмену бралась с уд. активностью $\sim 0,1-0,01 \mu\text{к}$. Опыты по обмену проводились в запаянных ампулах. В 10—12 стеклянных ампул брались навески радиоактивной серы, каптакса и нафталина, ампулы запаивались и все одновременно помещались в термостат с заранее установленной температурой. После того как содержимое ампул принимало температуру термостата, вынималась одна из ампул, затем через определенные промежутки времени вынимались следующие. Для прекращения реакции обмена ампулы из термостата быстро погружались в холодную воду. Ход реакции обмена наблюдался по появлению радиоактивных атомов серы в каптаксе.

Выделение каптакса из реакционной смеси проводилось путем обработки пробы 5% раствором едкого натра. Каптакс в виде натровой соли переходил в водный слой, сера оставалась растворенной в смеси органических растворителей. Из щелочного раствора каптакс высаживался 5% соляной кислотой. Выделившийся осадок каптакса отфильтровывался на специальную металлическую воронку, промывался небольшим количеством воды, высушивался и подносился к окну торцового счетчика для определения активности. Была определена предельная толщина слоя каптакса. Данные зависимости активности осадков каптакса от толщины слоя приведены на рис. 1. Как видно из графика, увеличение толщины осадка свыше 12—15 мг/см² практически не влияет на величину активности. Вся работа проводилась с осадками толщиной 12—14 мг/см².

Типичные экспериментальные данные по кинетике реакции обмена серы между каптаксом и элементарной серой приведены на рис. 2.

Концентрация растворов во всех этих опытах была одинаковой и составляла 0,24 г-атом/л серы и 0,24 г-моля/л каптакса. Как уже сказано выше, кинетика реакции обмена наблюдалась по появлению радиоактивных атомов серы в каптаксе. Однако для проверки, не расходуются ли активность на какие-либо побочные процессы, мы ставили контрольные определения активности серы. Для этого исходная радиоак-

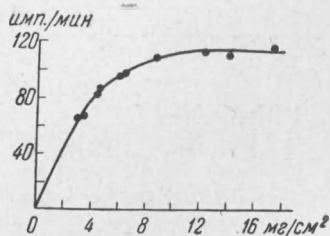


Рис. 1. Кривая самопоглощения каптакса

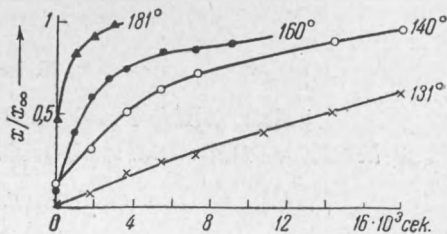


Рис. 2

тивная сера, сера после реакции обмена и высаженный после реакции обмена каптакс окислялись по методу Кариуса и активность серы определялась в виде осадков сульфата бензидина. В одном из опытов при соотношении сера : каптакс = 3 : 1, проведенном до равновесия ($t = 149^\circ$), активность образца сульфата бензидина, полученного из исходной серы, составляла 1584 имп/мин, активность образца серы после обмена составляла 1170 имп/мин и активность серы каптакса 570 имп/мин. Учитывая, что в каптаксе обменивается лишь один атом серы из двух имеющихся в молекуле, активность серы при равновесии в этом опыте должна составлять $3/4$ от исходной ($1584 \cdot 3/4 = 1188$ имп/мин, получилось 1170), а активность серы в каптаксе должна равняться $1/2$ активности серы после реакции обмена ($1170 \cdot 1/2 = 585$, получилось 570 имп/мин). В пределах ошибок опыта баланс активности сходится; лишь в опытах при 181° при 4–6-часовом выдерживании системы мы наблюдали частичное разложение каптакса и потерю активности.

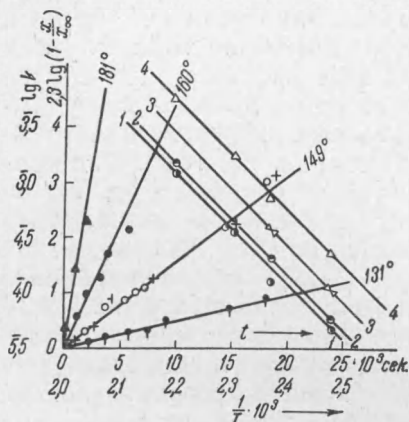


Рис. 3

Известно, что в том случае, когда можно пренебречь изотопным эффектом и концентрацией изотопа, константа скорости реакции изотопного обмена имеет первый порядок $k \sim g \left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right)$ (3), независимо от истинного механизма реакции, поверхностных явлений, действительного порядка реакции, если эти факторы и концентрация реагирующих веществ не изменяются в процессе реакции.

Поэтому, полагая, что константа скорости есть функция концентрации исходных веществ, мы вычислили кажущуюся константу скорости обмена по уравнению $k' = -\frac{2,303}{t} \lg \left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right)$.

На рис. 3 приведены значения $-\frac{2,303}{t} \lg \left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right)$ — время для опытов по обмену, проведенных с растворами одинаковой концентрации (данные рис. 2) при температуре $131 \pm 1^\circ$, $149 \pm 1^\circ$, $160 \pm 1^\circ$ и $181 \pm 1,5^\circ$.

Полученные значения k' при различных температурах были использованы для определения энергии активации реакции обмена. Значения $\lg k'$ против $1/T$ (T — абсолютная температура), приведенные на рис. 3 (прямая 1), удовлетворительно ложатся на прямую. Энергия активации реакции обмена серы между каптаксом и элементарной серой, вычисленная по уравнению Аррениуса, равна 24 ккал/моль.

Т а б л и ц а 1

C_S	C_K	$k' \cdot 10^3$	$\frac{k'}{C_K} \cdot 10^3$
$t = 131^\circ$			
0,24	0,12	0,033	0,27
0,24	0,24	0,048	0,20
0,24	0,72	0,116	0,17
0,12	0,24	0,068	0,28
0,72	0,24	0,056	0,23
			средн. 0,23
$t = 149^\circ$			
0,24	0,24	0,16	0,66
0,24	0,48	0,29	0,60
0,24	0,72	0,45	0,62
0,48	0,24	0,21	0,87
0,72	0,24	0,19	0,79
			средн. 0,71
$t = 160^\circ$			
0,24	0,24	0,41	1,70
$t = 181^\circ$			
0,24	0,24	1,4	5,84
0,24	0,48	2,4	5,0
0,48	0,24	1,3	5,41
0,72	0,24	1,5	6,20
			средн. 5,61

Был поставлен специальный опыт по проверке влияния поверхности сосуда на скорость реакции обмена. В ампулы было добавлено по 0,2 г стеклянной ваты. Оказалось, что увеличение поверхности не оказывает существенного влияния на скорость реакции (k' без добавления стеклянной ваты равна $0,048 \cdot 10^{-3}$, в опыте с добавлением стеклянной ваты $0,041 \cdot 10^{-3}$).

Как сказано выше, кажущаяся константа скорости реакции обмена k' является функцией концентрации. Поэтому, несмотря на то, что распределение изотопа между компонентами происходит по реакции первого порядка, некоторые ценные сведения о действительном порядке и механизме реакции можно получить путем наблюдения за изменением константы скорости реакции изотопного обмена с концентрацией.

Мы поставили ряд опытов по обмену при различных концентрациях серы и каптакса. В табл. 1 приведены данные этих опытов (C_S — концентрация серы в г-атом/л; C_K — концентрация каптакса в г-моль/л; k' — значение константы).

Из данных таблицы видно, что при изменении концентрации серы в 3—5 раз (при постоянном C_K) константа скорости практически не изменяется, в то время как изменение концентрации каптакса (при постоянном C_S) вызывает почти пропорциональное изменение константы скорости. Более наглядно это можно видеть на рис. 4. Как видно из рисунка, прямая $\lg k' - \lg C_S$ почти параллельна оси $\lg C_S$; прямая $\lg k' - \lg C_K$ образует угол, тангенс которого близок к 1. Следовательно, кажущаяся константа скорости обмена серы между каптаксом и элементарной серой не зависит от концентрации серы и зависит от концентрации каптакса в первой степени $k' = kC_K$, причем эта закономерность наблюдается при 131, 149 и 181°. Величины $k = k'/C_K$ приведены в табл. 1.

Из сопоставления полученных данных можно сделать вывод, что реакция обмена между каптаксом и элементарной серой не является простой бимолекулярной реакцией. Очевидно, процесс этот протекает в несколько стадий. Зависимость k' (рис. 4) только от концентрации каптакса показывает, что наиболее медленным процессом в реакции обмена серы между каптаксом и элементарной серой является процесс приведения молекулы каптакса в реакционноспособное состояние. Величина k' не зависит от концентрации серы, следовательно, сама

реакция обмена совершается более быстро, с меньшей энергией активации.

Как можно представить процесс перевода молекулы каптакса в реакционноспособное состояние? Или это таутомерное превращение молекулы каптакса

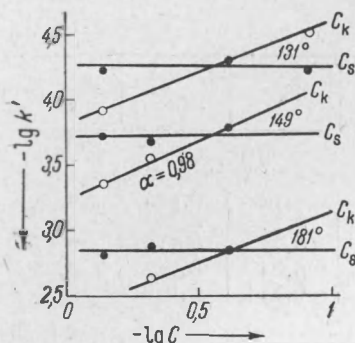
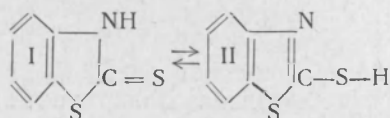
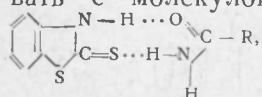


Рис. 4



или это образование реакционноспособных радикалов?

Для выяснения этого вопроса мы поставили серию опытов по исследованию кинетики реакции обмена в различных растворителях: нафталине, аценафтене, нитробензоле, ацетофеноне, ацетамиде, бензамиде и анилине. Если скорость реакции обмена серы между каптаксом и элементарной серой определяется скоростью таутомерного превращения $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$, то разумно ожидать, что она будет значительно изменяться при переходе от неполярных растворителей (нафталин, аценафтен) к полярным (ацетофенон, нитробензол) и особенно к таким растворителям, как ацетамид и бензамид, которые могут образовывать с молекулой каптакса такого же типа водородные связи



таким растворителям, как анилин, в котором таутомерное равновесие будет сдвинуто в сторону образования тиольной формы.

Результаты опытов, проведенных при 149°, даны в табл. 2. Как видно из данных таблицы, константа скорости обмена сравнительно мало изменяется при переходе от одного растворителя к другому.

Из сопоставления приведенных выше данных можно сделать вывод, что скорость реакции обмена серы между каптаксом и элементарной серой определяется не таутомерным превращением каптакса, а скоростью образования радикала.

Следует отметить, что для вычисления энергии активации реакции обмена мы использовали также другие данные, приведенные в табл. 1. На рис. 3 приведены значения $\lg k_1$ против $1/T$ для опытов по обмену в растворах с концентрациями $C_s = 0,72$ г-атом/л и $C_k = 0,24$ г-мол/л (прямая 2), для опытов с концентрациями $C_s = 0,24$ г-атом/л и $C_k = 0,72$ г-мол/л (прямая 3) и значения $\lg k_{\text{ср}} - 1/T$ (прямая 4). Как видно из графика, все четыре прямые параллельны, т. е. энергия активации, вычисленная из различных опытов, равна 24 ккал/моль.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
30 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Н. Гурьянова, ЖФХ, 28, 67 (1954). ² Г. А. Блох, Е. А. Голубкова, Г. П. Миклухин, ДАН, 86, 569 (1952). ³ С. З. Рогинский, Acta Physicochim. URSS, 14, 716 (1941); G. M. Harris, Trans. Farad. Soc., 47, 716 (1951).