

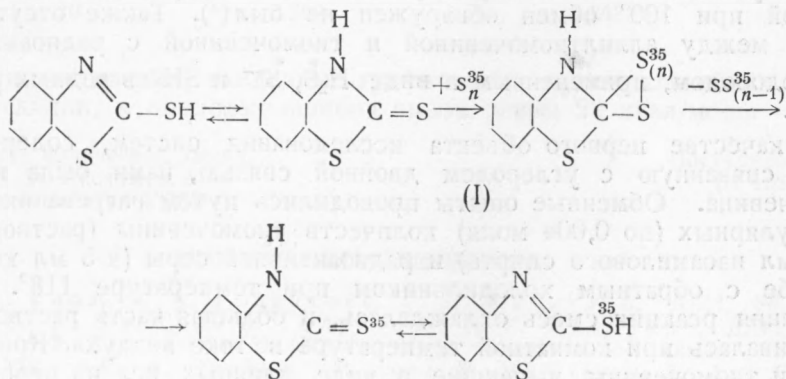
И. И. КУХТЕНКО и Г. П. МИКЛУХИН

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ С СЕРОЙ РОДАНИСТОГО АММОНИЯ, ТИОМОЧЕВИНЫ И ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА НАТРИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 30 X 1954)

Влияние заместителей, структуры молекул и характера связи серы с углеродом на подвижность серы наиболее прямым путем определяется при изучении изотопных обменных реакций. В развитие наших исследований в этой области (^{1,2}) в настоящей работе был изучен изотопный обмен элементарной серы с серой роданистого аммония, тиомочевины и диэтилкарбамата натрия.

1. Ранее нами было установлено, что 2-меркаптобензтиазол обменивает свою серу из сульфгидрильной группы на радиоактивную серу. Было предположено, что реакция осуществляется путем промежуточного образования тионового таутомера (а) исследуемого соединения:



В литературе имеется много косвенных данных, говорящих о вероятности такой таутомеризации.

Для доказательства рассматриваемого механизма необходимо было прежде всего показать, что сера в соединениях, содержащих сульфгидрильные группы, неспособные к таутомеризации, не обменивается с элементарной серой. Некоторые данные по этому вопросу удалось получить при изучении обменной реакции между элементарной серой и роданистым аммонием, содержащим замещенную катионом сульфгидрильную группу S—NH_4 . Можно думать, что свойства серы в этой группе близки к свойствам серы в группе S—H .

Для опытов обмена 0,016 моля радиоактивной серы, растворенной в 5 мл ксилола, смешивались с 0,016 моля роданистого аммония, растворенного в 12 мл изоамилового спирта. Смесь растворов кипятилась с обратным холодильником при 115°. После охлаждения раствора

отфильтровывали выкристаллизовавшуюся радиоактивную серу, промывали ее спиртом и перекристаллизовывали несколько раз из сероуглерода. Роданистый аммоний после испарения растворителя при комнатной температуре промывался сероуглеродом и перекристаллизовывался из абсолютного спирта. Обработкой его цинком и соляной кислотой переводили серу, содержащуюся в нем, в сероводород. Тиомочевина, которая могла образовываться из роданистого аммония во время реакции обмена, не взаимодействует с этими реактивами⁽³⁾. Образующийся сероводород поглощали раствором уксуснокислого цинка. Полученные сера и сернистый цинк окислялись по Кариусу, сульфатные ионы осаждались в виде сернокислого бензидина.

Активность 2 мг сернокислого бензидина, полученного из исходной серы, равна за вычетом фона 4010 импульсов за 5 мин. Равновесная активность серы должна была равняться 2000 импульсов. Сернокислый бензидин, полученный из серы, выделенной из реакционной смеси, после нагревания в течение от 15 до 300 мин. давал от 3890 до 4080 счетов за 5 мин. Сернокислый бензидин, образовавшийся из сернистого цинка, активностью не обладал (от 1 до 5 импульсов за 5 мин.).

Указанные результаты свидетельствуют о том, что между элементарной серой и серой роданистого аммония изотопный обмен не имеет места за время до 5 час. при 115°. Можно полагать, что и в других соединениях сера сульфгидрильных групп, неспособных к таутомеризации в $C=S$ -группы, в обменные реакции с элементарной серой не вступает.

II. Рассмотренный выше таутомерный механизм обменной реакции между серой и 2-меркаптобензтиазолом предполагает, что сера в связях $C=S$ должна быть способна к обмену. В литературе по этому вопросу данных почти нет. Обменная реакция в подобных системах была изучена только на примере системы сероуглерод — сера, для которой при 100° обмен обнаружен не был⁽⁴⁾. Также отсутствует обмен между аллилтиомочевинной и тиомочевинной с радиоактивным сероводородом, примененным в виде H_2S , S^{2-} и SH^- в водных растворах⁽⁵⁾.

В качестве первого объекта исследования систем, содержащих серу, связанную с углеродом двойной связью, нами была избрана тиомочевина. Обменные опыты проводились путем нагревания равномолекулярных (по 0,004 моля) количеств тиомочевины (растворенных в 12 мл изоамилового спирта) и радиоактивной серы (в 5 мл ксилола) в колбе с обратным холодильником при температуре 118°. После окончания реакции смесь охлаждалась, и большая часть растворителя выпаривалась при комнатной температуре в токе воздуха. Кристаллы серы и тиомочевины, выпавшие в виде длинных игл из небольшого остатка растворителя, отфильтровывались и сортировались вначале механически, а затем подвергались дальнейшей очистке. Сера промывалась спиртом для удаления тиомочевины, растворяли в сероуглероде и отфильтровывали. Сероуглерод выпаривали на воздухе, серу снова растворяли в сероуглероде, отфильтровывали, испаряли большую часть сероуглерода и остаток отжимали на фильтровальной бумаге. Тиомочевину промывали сначала сероуглеродом для удаления серы и затем холодным абсолютным спиртом для удаления следов роданистого аммония, могущего образоваться при ее нагревании⁽⁶⁾. Спиртовый фильтрат четко показывал отсутствие качественной реакции на ион родана (с хлорным железом).

Активность исходной серы (a), серы (c) и тиомочевины (b) после обмена измерялась в навесках в 4 мг каждого из указанных веществ, нанесенных на бумажные фильтры одинаковых размеров. Из сопоставления данных, приведенных в табл. 1, ясно видно, что тиомочевина

при 118° обменивает свою серу с элементарной радиоактивной серой, причем равновесие достигается в этих условиях за 2,5 часа.

Таблица 1

Изотопный обмен между элементарной радиоактивной серой и серой тиомочевины

Продолжит. опытов в мин.	Активность, имп/мин на 1 мг серы					% обмена	
	исходной серы (a)	равновесн.	тиомоче- вины (b)	серы (c)	баланс по активности (b + c)	по тио- мочевине	по сере
40	510	255	85	385	470	34	49
70	190	95	50	140	190	51	51
70	375	190	125	275	400	65	53
100	510	255	175	325	500	69	73
140	190	95	90	105	195	95	89
150	625	315	345	290	635	109	106

Факт наличия обмена серы в связи $C = S$ тиомочевины согласуется с механизмом, выраженным уравнением (I).

III. Нами исследован также обмен изотопов серы между радиоактивной элементарной серой и серой диэтилдитиокарбамата натрия. Рассчитаны константы скорости реакции для трех температур, они оказались равными:

Т-ра в °C	K, час ⁻¹ (для соли)	K, час ⁻¹ (для серы)
50	0,032	0,033
60	0,084	0,089
70	0,240	0,242

Энергии активации, найденные графическим путем для обеих компонент реакции, в пределах ошибок опыта равны 22 ккал/моль.

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

Поступило
11 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Блох, Е. А. Голубкова, Г. П. Миклухин, ДАН, 86, 569 (1952). ² Г. А. Блох, Е. А. Голубкова, Г. П. Миклухин, ДАН, 90, 201 (1953). ³ Ф. Тредвелл, В. Голл, Курс аналитической химии, М.—Л., 1933, стр. 394. ⁴ R. A. Cooley, M. Jost, E. McMillan, J. Am. Chem. Soc., 61, 2970 (1939). ⁵ J. L. Tuck, J. Chem. Soc., 1292 (1939). ⁶ G. H. Burrows, J. Am. Chem. Soc., 46, 1623 (1924). ⁷ М. Н. Фока, Л. Е. Бурксер, ДАН, 99, № 6 (1954). ⁸ А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, М., 1952.