Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 3

ХИМИЯ

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

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ТЕТРАТИОНАТОВ И ПЕНТАТИОНАТОВ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНОЙ СЕРЫ

В прошлой работе ([1]) меченая сера была применена для изучения некоторых реакций тритионатов. Мы продолжили эти исследования в направлении изучения реакций образования и разрушения тетра- и пентатионатов, которые получались из исходных веществ, содержащих радиоактивную серу. Для изучения распределения активности в получаемом политионате последний разлагался цианистым калием. Эта реакция, рекомендованная для анализа политионатов ([2]), идет быстро и количественно, точно отвечая стехиометрическим уравнениям:

$$S_4O_6^{--} + 3CN^- + H_2O = S_2O_3^{--} + SO_4^{--} + CNS^- + 2HCN,$$
$$S_5O_6^{--} + 4CN^- + H_2O = S_2O_3^{--} + SO_4^{--} + 2CNS^- + 2HCN.$$

Из ранее опубликованных данных известно, что нет обмена серы между сульфатом и остальными участниками этих реакций. Мы нашли также отсутствие обмена между роданидом и тиосульфатом за 3 часа, что значительно превышает время их соприкосновения в условиях наших опытов. Возможное влияние обмена между политионатом и тиосульфатом будет рассмотрено ниже.

Методика отделения сульфата, тиосульфата и измерения активности участников реакции была описана в ([1]). Роданид осаждался сернокислой медью после отделения тиосульфата в виде бариевой соли и осаждения избытка Ba^{++} осторожным приливанием раствора Na_2SO_4 до прекращения образования осадка. Роданид содержал примесь цианистой меди, но это не мешало определению активности, так как роданид затем переводился в сульфат окислением по Кариусу.

1. Тетратионат из хлористой серы и сернистой кислоты ([3]). К насыщенному водному раствору SO_2 постепенно при охлаждении добавлялся раствор меченой S_2Cl_2 в петролейном эфире. Затем водный слой нейтрализовался спиртовым раствором едкого кали. Выпавший тетратионат калия промывался, высушивался и перекристаллизовывался из воды при 60°. Он был свободен от примесей Cl^-, SO_3^{--}, SO_4^{--} и других политионатов. Отношения удельных активностей серы в участниках реакций получения и разложения тетратионата приведены в табл. 1. Из нее видно, что полученный тетратионат имел половину активности исходной серы, причем оба средние (сульфидные) атома серы имеют всю активность, а оба крайние (сульфитные) неактивны. В согласии с этим, сульфат от разложения как тетратионата, так и конечного тиосульфата был неактивным. Баланс активной серы отвечает следующим уравнениям реакций:

$$2\overset{1}{S} + Cl_2 = \overset{1}{S_2}Cl_2; \quad \overset{1}{S_2}Cl_2 + 2\overset{0}{S}O_3^{--} = (\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{S}O_3)_2^{--} + 2Cl^-,$$
$$(\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{S}O_3)_2^{--} + 3CN^- + H_2O = \overset{0}{S}O_4^{--} + \overset{1}{S}\cdot\overset{0}{S}O_3^{--} + \overset{1}{C}NS^- + 2HCN, \qquad (1)$$
$$\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{S}O_3^{--} + 2Ag^+ + H_2O = Ag_2\overset{1}{S} + \overset{0}{S}O_4^{--} + 2H^+.$$

Механизм этой реакции ясен. Хлористая сера первично дает с водой нестойкую тиосернистую кислоту, симметричное строение которой было доказано изучением ее алкильных эфиров, выделенных при действии S_2Cl_2 на алкоголяты ([4]): $\overset{1}{S}_2Cl_2 + 2H_2O = \overset{1}{S}_2(OH)_2 + 2H^+ + 2Cl^-$. Затем гидроксильные группы замещаются сульфитными, что дает тетратионат с найденным распределением активности: $\overset{1}{S}_2(OH)_2 + 2\overset{0}{SO_3}^{--} + 2H^+ = \overset{1}{S}_2(\overset{0}{SO_3})_2^{--} + 2H_2O$. Этот механизм уже раньше предположительно указан Д. И. Менделеевым ([5]) и Штаммом с сотр. ([3]).

Таблица 1

Тетратионат из $\overset{*}{S}_2Cl_2 + SO_2$

№ опыта	$\frac{S_2Cl_2}{K_2S_4O_6}$	$\frac{Cu(CNS)_2}{S_2Cl_2}$	$\frac{Ag_2S}{S_2Cl_2}$
1	1,98	0,97; 0,99*	0,99; 1,00
2	1,86	0,97; 0,96	0,96; 0,95
Принято	2	1	1

* Повторные опыты разложения.

2. Тетратионат из тиосульфата и иода. Водный раствор меченого $K_2\overset{*}{S}\cdot SO_3$ прибавлялся по каплям к спиртовому раствору иода. Выпавший тетратионат далее обрабатывался, как описано выше. Из табл. 2 видно, что в нем распределение активности было тем же, что в реакции (1):

$$2\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{SO_3}^{--} + J_2 = (\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{SO_3})_2^{--} + 2J^-$$

и далее, как в (1). Из этих данных видно, что тетратионат образуется непосредственно, без промежуточных стадий, путем сочленения двух тиосульфатных групп через атомы сульфидной серы. Иод участвует в этой реакции в качестве окислителя. Рассмотренный механизм также отвечает предложенному Д. И. Менделеевым. В недавной работе Этена ([6]) результаты, отвечающие нашим, были получены при действии иода на $\overset{*}{S}\cdot SO_3^{--}$.

Таблица 2

Тетратионат из $\overset{*}{S}\cdot SO_3^{--} + J_2$

№ опыта	$\frac{\text{Исходн. S}}{\text{Исходн. } K_2S_2O_3}$	$\frac{\text{Исходн. S}}{K_2S_4O_6}$	$\frac{Cu(CNS)_2}{\text{Исходн. } K_2S_2O_3}$	$\frac{Ag_2S}{\text{Исходн. } K_2S_2O_3}$
1	2,01	2,06	2,00; 2,01	1,98; 2,01
2	2,00	2,04	1,98; 1,96	1,97; 2,01
Принято	2	2	2	2

3. Тетратионат из тиосульфата и SO_2 в присутствии каталитических количеств As_2O_3. Эта реакция была уже описана в ([1]), где для нее был предложен механизм через промежуточное образование сульфоксиловой кислоты и пентатионата:

$$\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{SO_3}^{--} + 2H^+ + H_2O = 2\overset{1/2}{S}(OH)_2,$$

$$\overset{1/2}{S}(OH)_2 + 2\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{SO_3}^{--} + 2H^+ = \overset{1/2}{S}(\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{SO_3})_2^{--} + 2H_2O,$$

$$\overset{1/2}{S}(\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{SO_3})_2^{--} + \overset{0}{SO_3}^{--} = {}^{-}(\overset{0}{O_3S})\cdot\overset{1/2}{S}\cdot(\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{SO_3})^{-} + \overset{1}{S}\cdot\overset{0}{SO_3}^{--}.$$

Это дает тетратионат с $^3/_4$ активности начальной серы в каждом из обоих средних (сульфидных) атомов серы и неактивными крайними (сульфитными) атомами серы. В следующей ступени вторая тиосульфатная группа замещается сульфитной, что дает тритионат $\overset{3/4}{S}(\overset{0}{SO_3})_2^{--}$, как и было тогда подтверждено. В настоящей работе мы выделили из

реакционной смеси также тетратионат и нашли как в нем, так и в тритионате указанное распределение активности, как видно из табл. 3.

$$(\overset{3/4}{S}\cdot\overset{0}{S}O_3)\overset{-}{2} + 3CN^- + H_2O = \overset{0}{S}O_4^{--} + \overset{3/4}{S}\cdot\overset{0}{S}O_3^{--} + \overset{3/4}{C}NS^- + 2HCN,$$

$$\overset{3/4}{S}\cdot\overset{0}{S}O_3^{--} + 2Ag^+ + H_2O = Ag_2\overset{3/4}{S} + \overset{0}{S}O_4^{--} + 2H^+.$$

В согласии с этой схемой, сульфат из тетратионата и из конечного тиосульфата был неактивным.

Таким образом, получают дальнейшее подтверждение ранее предложенный механизм этой реакции и возражения против ее толкования в ряде прежних работ.

Таблица 3

Тритионат и тетратионат из $\overset{*}{S}\cdot SO_3^{--} + SO_2$

№ опыта	Исходн. S / Исходн. $Na_2S_2O_3$	Исходн. S / $K_2S_3O_6$	Исходн. S / $K_2S_4O_6$	Cu (CNS) / $K_2S_4O_6$	Ag_2S / $K_2S_4O_6$
1	1,94	3,77	2,77	1,97; 1,94	1,97; 1,98
2	1,97	4,06	2,79	1,95; 1,89	1,91; 1,90
3	1,97	4,08	2,74	1,92; 2,02	1,97; 1,99
4	2,01	3,92	2,61	2,00; 1,97	1,98; 1,95
Принято	2	4	8/3	2	2

4. Пентатионат из тиосульфата и конц. HCl в присутствии As_2O_3 (7). Разбавленные кислоты разлагают тиосульфат на сульфит и серу. Однако в присутствии As^{+++}, Sb^{+++}, Sn^{++} и др. с концентрированной соляной кислотой образуется преимущественно пентатионат. Мы вели реакцию, приливая при охлаждении кислоту к раствору 33,2 г $Na_2\overset{*}{S}\cdot SO_3$ и 0,9 г Na_3AsO_3 в 40 г воды. После отделения выпавшего NaCl, а также выпадающих при длительном стоянии сернистого мышьяка и серы раствор концентрировался выпариванием в вакууме и из него осаждался пентатионат калия приливанием спиртового раствора ацетата калия. Соль перекристаллизовывалась из 0,5 *н* соляной кислоты. Чистота ее была проверена качественными реакциями. Разложение пентатионата цианидом обнаружило, что три сульфидные атома серы имеют активность исходной серы, а оба крайние — сульфитные — неактивны. В согласии с этим, сульфат от пентатионата и от конечного тиосульфата был неактивным. Приведенные в табл. 4 данные отвечают уравнениям баланса активной серы:

Таблица 4

Пентатионат из $\overset{*}{S}\cdot SO_3^{--} + HCl$

№ опыта	Исходн. S / Исходн. $Na_2S_2O_3$	Исходн. $Na_2S_2O_3$ / $K_2S_3O_6$	$Cu(CNS)_2$ / Исходн. $Na_2S_2O_3$	Ag_2S / Исходн. $Na_2S_2O_3$
1	2,05	0,85	2,01	2,03; 2,05
2	1,99	0,88	1,96; 1,95	1,96; 1,98
3	2,04	0,83	1,97; 1,96	2,01; 2,06
Принято	2	5/6	2	2

$$3\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{S}O_3^{--} + 2H^+ + H_2O = \overset{1}{S}(\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{S}O_3)\overset{-}{2} + \overset{0}{S}O_4^{--} + 2H_2\overset{1}{S} + 2\overset{0}{S}O_3^{--},$$

$$\overset{1}{S}(\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{S}O_3)\overset{-}{2} + 4CN^- + H_2O = \overset{0}{S}O_4^{--} + \overset{1}{S}\cdot\overset{0}{S}O_3^{--} + 2\overset{1}{C}NS^- + 2HCN,$$

$$\overset{1}{S}\cdot\overset{0}{S}O_3^{--} + 2Ag^+ + H_2O = Ag_2\overset{1}{S} + \overset{0}{S}O_4^{--} + 2H^+.$$

Каталитическое действие $As(OH)_3$ в этой реакции, повидимому, заключается в том, что As^{+++} отнимает атом сульфидной серы от одной молекулы тиосульфата и затем передает его двум другим молекулам тиосульфата, которые через него сочленяются в пентатионат. Это, как легко видеть, дает в последнем найденное распределение активности: $[\overset{1}{As}, \overset{1}{S}] + 2\overset{0}{S} \cdot SO_3^{--} = [As] + \overset{1}{S}(\overset{1}{S} \cdot \overset{0}{S}O_3)_2^{--} + 2e$. Предложенные в ряде работ ([8]) механизмы этой реакции через промежуточное образование SO, низших политионатов или радикалов не согласуются с найденным нами распределением активной серы. Промежуточное соединение мышьяка с серой, вероятно, есть соль комплексного иона $As(S_2O_3)_3^{--}$, которая была выделена из смеси $As(OH)_3 + Na_2S_2O_3$ и в кислой среде быстро распадается с отщеплением сульфидной серы ([9]).

Вначале реакция сопровождается образованием сернистого водорода. Затем оно прекращается, и выпадают сравнительно небольшие количества серы и сернистого мышьяка. В обоих сера имеет активность 0,64—0,73, т. е. $^2/_3$ от активности исходной серы. К образованию этих веществ может вести несколько побочных реакций и, в частности, известное разложение тиосульфата в кислых растворах на $\overset{0}{S}O_2 + H_2\overset{1}{S}$. С другой стороны, прямыми опытами было показано ([10]), что при реакции $2\overset{1}{H_2S} + \overset{0}{S}O_2 = 3\overset{2/3}{S} + 2H_2O$ выпадает сера с $^2/_3$ от ее активности в H_2S. Эта сера должна быстро обмениваться с серой из сернистого мышьяка.

Все изученные нами реакции идут путем перемещения целых сульфитных и тиосульфатных групп. Таким же путем происходит быстрый обмен серы между тетра- или пентатионатом и тиосульфатом ([11]). Поэтому такой обмен не должен влиять на распределение активной серы, и наблюдаются как простые соотношения активности серы, так и их сохранение в разных положениях в ходе реакций. Этого не было бы, если бы изученные реакции шли иначе, чем указанным путем. Наши данные указывают также на то, что политионаты (по крайней мере, до пентатионата) построены из неразветвленных цепочек атомов серы с сульфитными группами на концах.

Таким образом, результаты этой работы полностью подтверждают выводы предыдущей, отвечающие теории политионатов Д. И. Менделеева.

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

Поступило
30 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Бродский, Р. К. Еременко, ДАН, **95**, 539 (1954). [2] A. Kurtenacker, K. Bittner, Zs. anorg. allg. Chem., **141**, 297 (1924). [3] H. Stamm, M. Goering, U. Feldmann, ibid., **250**, 266 (1942). [4] H. V. Sidgwick, The Chemical Elements and their Compounds, Oxford, 1950, p. 912. [5] Д. И. Менделеев, ЖРХО, 276 (1870). [6] H. V. A. Aten jr., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3706 (1952). [7] H. Stamm, O. Seipold, M. Goering, Zs. anorg. allg. Chem., **247**, 277 (1941). [8] O. Deines, ibid., **177**, 13 (1928); A. Kurtenacker, I. A. Ivanow, ibid., **185**, 337 (1930); F. Foerster, G. Stühmer, ibid., **206**, 1 (1932); И. В. Яницкий, ibid., **234** 193 (1937); C. J. Hansen, Ber., **66**, 1000 (1933). [9] J. v. Szilagyi, Zs. anorg. allg. Chem., **113**, 75 (1920); E. H. Riesenfeld, G. Sydow, ibid., **175**, 49 (1928); F. Foerster, G. Stühmer, ibid., **206**, 1 (1932). [10] H. B. van Heijde, H. V. A. Aten jr., J. Am. Chem. Soc., **75**, 754 (1953). [11] A. Fava, Gazz. Chim. Ital., **83**, 87 (1953).