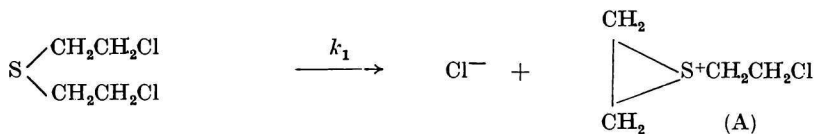


K MECHANISMU REAKCE DICHLORDIETHYLSULFIDU S THIOSÍRANEM SODNÝM

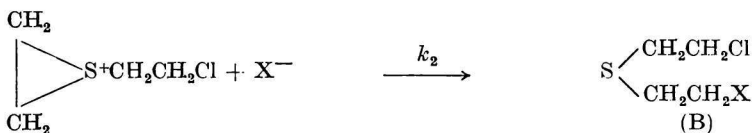
J. BENEŠ, P. WEIDENTHALER

Vojenská technická akademie Antonína Zápotockého v Braě

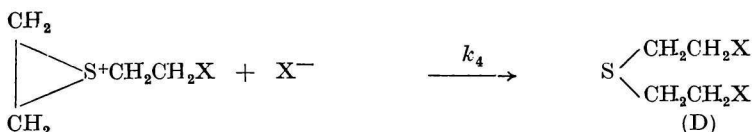
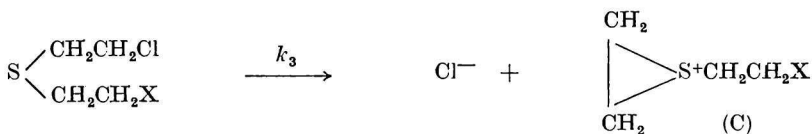
Podle P. D. Bartletta a C. G. Swaina [1] předchází reakci dichlor-diethylsulfidu s vodou nebo thiofosfátem pomalá disociace původně neutrální molekuly dichlor-diethylsulfidu:



Ethylensulfoniový ion (A) pak reaguje rychle s vodou nebo thiofosfátovým aniontem (X^-):



Obě reakce vedou k výměně atomu chloru za X v prvním stupni (I). Vzhledem k tomu, že reagují bifunkční molekuly, opakuje se tento proces i ve druhém stupni (II):



Disociace probíhá v obou stupních pomaleji než reakce iontů (A) nebo (C) s X^- . Na jejich vznik usuzují citovaní autoři z analogie s obdobně probíhajícím bromováním, jejich existenci však přímo nedokazují. Obdobnou reakci s thiosíranem sledovali C. C. Price a L. B. Wakefield [2]. Podle neuvěřitelného sdělení Ogstonova považují za její produkt v prvním stupni $\text{RSCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{SSO}_3^-$. Substituci druhého atomu chloru v chloralkylovém řetězci neuvažují, i když s ní musíme u dichlor-diethylsulfidu jakožto bifunkční látky nutně počítat [3].

V naší práci jsme se pokusili prověřit, zda je možno vysvětlit reakci dichlor-diethylsulfidu s thiosíranem sodným stejným způsobem a dokázat existenci ionisovaného meziprojektu.

Metoda

Rychlost reakce, probíhající v roztoku o dané koncentraci, závisí na jeho dielektrické konstantě D a iontové síle J [4]. Obě tyto veličiny ovlivňují charakteristickým způsobem rychlost reakcí různých typů, jak je patřno z tab. 1.

Tabulka 1

Vliv dielektrické konstanty a iontové síly na rychlost reakcí různých typů [4]

Typ reakce	Vliv růstu	
	dielektrické konstanty	iontové síly
polární molekuly, disociace neutrální molekuly	roste	nemá vliv
ionty stejného znaménka	roste	roste
ionty opačného znaménka	klesá	klesá
ion a neutrální molekula	klesá	roste

Porovnáním experimentálně zjištěného vlivu D a J na konstantu reakční rychlosti s požadavky theorie je tedy možno posoudit, zda se reakce účastní molekuly nebo ionty. Jde-li o systém následných reakcí, lze pak takto určit mechanismus nejpomalejší z nich.

Při reakci dichlor-diethylsulfidu s thiofosfátem je podle Bartletta a Swaina nejpomalejším stadiem každého stupně unimolekulárně probíhající disociace, vedoucí ke vzniku iontů (A) a (C). Označíme-li rychlostní konstanty disociace k_1 a k_3 , je možno vyjádřit časovou závislost zreagovaného množství thiofosfátu u vztahem (3):

$$u = a \left(2 - \frac{k_1 - 2k_3}{k_1 - k_3} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_3} e^{-k_3 t} \right),$$

kde a je počáteční koncentrace dichlordiethylsulfidu. Zjistí-li se experimentálně průběh této časové závislosti, je možno vypočítat obě konstanty k_1 , k_3 . Za předpokladu, že obdobně reaguje dichlordiethylsulfid i s thiosíranem, vypočteme stejným způsobem rychlostní konstanty nejpomalejších stadií. Při jejich výpočtu jsme použili grafické metody, vypracované k tomuto účelu Swainem [5].

Sledování jejich změn, způsobených změnami D a J , umožní posoudit reakční mechanismus těchto stadií.

Experimentální část

Dichlordiethylsulfid, připravený z thiodiglykolu a HCl byl redestilován (jímána frakce vroucí při 25 mm Hg v rozmezí 134—136 °C) a rozpuštěn v dioxanu na zásobní roztok a koncentraci přibližně 0,65 %. Dioxan byl zvolen jako rozpouštědlo proto, že dichlordiethylsulfid se v něm rozpouští na stálý, s vodou dobře mísitelný roztok. K určení přesné koncentrace tohoto roztoku bylo stanoveno množství thiosíranu, které zreagovalo s odměřeným objemem zásobního roztoku za podmínek, při kterých reakce s dichlordiethylsulfidem proběhla úplně (roztok byl ponechán po 90' v thermostatu při 20 °C). Takto zjištěné koncentrace roztoku dichlordiethylsulfidu jsme použili jako koncentrace počáteční při výpočtu rychlostních konstant.

Rychlost reakce s thiosíranem jsme sledovali z poklesu koncentrace volných $S_2O_3^{2-}$. Jejich úbytek odpovídá podle reakčního schématu úbytku dichlordiethylsulfidu a produktu prvního stupně substituce (B). Při měřeních jsme 25 ml 0,02 N roztoku $Na_2S_2O_3$ zředili 75 ml vody nebo vodným roztokem ethylalkoholu určité koncentrace a za míchání přidali 5 ml 0,65 % roztoku dichlordiethylsulfidu. Roztok jsme ponechali v thermostatu při 20 °C po 15', 20', 25' a 35' a stanovili zbylý thiosíran titrací jodem na škrobový maz. Z poklesu koncentrace thiosíranu jsme pak určili dobu, ve které reakce proběhla z 15, 35 a 70 % a získaných hodnot použili k výpočtu rychlostních konstant k_1 a k_3 .

Vzhledem k tomu, že jsme pracovali se značně zředěnými roztoky, považovali jsme za přípustné, nahradit při měření dielektrické konstanty reakční směs směsí obdobného složení, neobsahující však dichlordiethylsulfid a thiosíran. K měření D jsme použili přístroje obvyklého typu (DK-Meter Oehmeho, typ 600). Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 2.

Tabulka 2

Vliv dielektrické konstanty D na reakční rychlost (20 °C)

D	$k_1 \text{ min}^{-1}$	$k_3 \text{ min}^{-1}$
67,5	0,0029	0,0056
70,0	0,0036	0,0065
72,5	0,0049	0,0093
74,0	0,013	0,025
75,0	0,065	0,136

Roztok o žádané iontové síle jsme připravili tak, že jsme k ředění reakční směsi použili místo vody roztoku Na_2SO_4 o molaritě 0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 a 1,0. Při výpočtu hodnot iontové síly, uvedených v tab. 3, byla brána v úvahu i koncentrace thiosíranu.

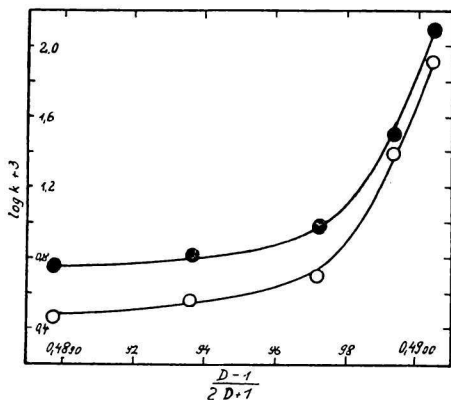
Tabulka 3

Vliv iontové síly J na reakční rychlost (20 °C)

J	$k_1 \text{ min}^{-1}$	$k_3 \text{ min}^{-1}$
1,262	0,064	0,13
0,637	0,064	0,13
0,262	0,066	0,13
0,137	0,066	0,13
0,037	0,063	0,12
0,025	0,064	0,13
0,015	0,064	0,13
0,012	0,063	0,13

Diskuse

Růst rychlostních konstant reakce dichloridiethylsulfidu s thiosíranem sodným při zvyšování dielektrické konstanty prostředí potvrzuje, že nej-



Obr. 1. Vliv dielektrické konstanty na konstantu reakční rychlosti.

○ = k_1
● = k_3

pomalejším stadiem obou stupňů je opravdu disociace. Ke stejnému závěru vede také stálost k_1 a k_3 v roztocích o různé iontové síle. Lineární závislost jejich logaritmu na $(D-1)/(2D+1)$, jak ji vyžaduje teorie vlivu prostředí na reakční rychlost [4], není splněna, jak je patrné z obr. 1. Je tomu tak pravděpodobně proto, že naměřená hodnota dielektrické konstanty, použitá

k výpočtu $(D - 1)/(2D + 1)$, liší se od D v těsném okolí polárních molekul [4]. Pouze tato její hodnota ovlivňuje aktivitní koeficient reagujících molekul a tedy i konstantu reakční rychlosti. Zjištěný vliv D a J na obě konstanty reakční rychlosti zároveň potvrzuje, že reakce dichlordiethylsulfidu s thiosíranem není reakcí bimolekulovou. V tomto případě — reakce molekuly s iontem — by muselo zvýšení D zmenšovat rychlostní konstanty, růst J by je naopak zvyšoval. Původní hypotetu Bartlettovu a Swainovu o mechanismu reakce dichlordiethylsulfidu s thiofosfátem je možno považovat za prokázanou pro reakci s thiosíranem.

Souhrn

Byl sledován vliv dielektrické konstanty a iontové síly na rychlost reakce dichlordiethylsulfidu s thiosíranem.

Závislost konstant reakční rychlosti na dielektrické konstantě a iontové síle potvrzuje, že nejpomalejším stadiem je disociace dichlordiethylsulfidu.

К МЕХАНИЗМУ РЕАКЦИИ ДИХЛОРДИЭТИЛСУЛЬФИДА С СЕРНОВАТИСТОКИСЛЫМ НАТРИЕМ

И. БЕНЕШ, П. ВЕЙДЕНТАЛЕР

Военная техническая академия имени А. Запотоцкого в Брно

Выводы

Изучено влияние диэлектрической постоянной и ионтовой силы на скорость реакции дихлордиэтилсульфида с серноватистокислым натрием.

Изменение скорости этой реакции при изменении диэлектрической постоянной и ионтовой силы показывает, что определяющей степенью является диссоциация исходных соединений.

Поступило в редакцию 10. 4. 1956 г.

ZUM MECHANISMUS DER REAKTION ZWISCHEN DICHLORDIÄTHYLSULFID UND NATRIUMTHIOSULFAT

J. BENEŠ, P. WEIDENTHALER

Technische Militärakademie A. Zápotocký's in Brno

Zusammenfassung

Die Autoren untersuchten den Einfluss der Dielektrizitätskonstante und der Ionenstärke auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Dichlordiäthylsulfid und Natriumthiosulfat.

Die Abhängigkeit der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit von der Dielektrizitätskonstante und der Ionenstärke bestätigt die Tatsache, dass das langsamste Stadium dieser Reaktion die Dissoziation des Dichlordiäthylsulfids ist.

In die Redaktion eingelangt den 10. 4. 1956

LITERATURA

1. Bartlett P. D., Swain C. G., *J. am. chem. Soc.* *71*, 1411 (1949). — 2. Price C. C., Wakefield L. B., *J. org. Chem.* *11*, 232 (1946). — 3. Kaufler F., *Z. phys. Chem.* *55*, 502 (1906); Rakowski A., *Z. phys. Chem.* *57*, 321 (1907). — 4. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., *The Theory of Rate Processes*, Mc Graw-Hill, 1941, kapitola VIII. — 5. Swain C. G., *J. am. chem. Soc.* *66*, 1696 (1944).

Došlo do redakcie 10. 4. 1956