

В кн.: Тез. докл. XIII Украинской республиканской конференции по физической химии. Одесса, 1980, с. 234.

6. *Modro T. A., Ridd J. H.* Substituent effects of positive poles in aromatic substitution. Pt III. Nature of deactivations effect of trimethylammonio-group.—*J. Chem. Soc. (B)*, 1968, N 2, p. 528—534.
7. *Rees J. H., Ridd J. H., Ricci A.* Inductive and field effects in aromatic substitution. Pt IX. Assessment of result.—*J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, 1976, N 3, p. 294—299.
8. *Brickman M., Utley J. H. P., Ridd J. H.* Substituent effects of positive poles in aromatic substitution. Pt II. The nitration of N-methylated anilinium ions.—*J. Chem. Soc.*, 1965, N 12, p. 6851—6857.
9. *Substituent effects in the naphthalene ring system by ¹⁹F NMR/W. Adcock, J. Abste, S. Q. A. Rizvi, M. Auranyzeb.*—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, N 7, p. 1701—1711.

Институт физико-органической химии и углекислоты
АН УССР, Донецк

Поступила
27.07.82

УДК 541.142

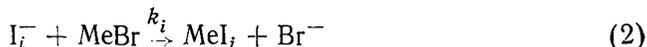
КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ТИОСУЛЬФАТ-ИОНА С МЕТИЛИОДИДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В. В. Замашников, И. Р. Чанышева

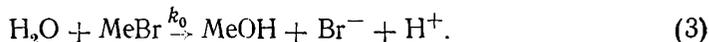
Уравнение Свена—Скотта [1]

$$\lg(k_i/k_0) = s \cdot n \quad (1)$$

определяет нуклеофильность частиц, включая анионы I^- ($I^- = OH^-, SCN^-, S_2O_3^{2-}$ и др.), через отношения констант скорости реакции

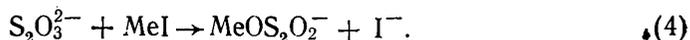


и гидролиза MeBr (для MeBr $s \equiv 1$)



Экспериментальные значения k_i найдены главным образом при концентрациях электролитов $\leq 0,1$ М (см. библиографию в [2]). Для более концентрированных растворов можно ожидать уменьшение k_i в результате ассоциации I^- с противоионами. Однако этот эффект для стандартной реакции (2) и аналогичных реакций других алкилгалогенидов в воде практически не изучен. Учитывая, что во многих случаях (особенно в препаративных синтезах) приходится иметь дело с концентрированными растворами, необходимо было выяснить насколько ассоциация электролитов изменяет нуклеофильность I^- и в какой степени изменяется чувствительность скорости нуклеофильного замещения к пространственным и другим структурным характеристикам субстрата. Трудность заключается в том, что на эффекты, связанные с ионной ассоциацией, могут накладываться эффекты высаливания.

Удобная модель для изучения связи между состоянием аниона в растворе и его нуклеофильной реакционной способностью — взаимодействие тиосульфат-иона с метилиодидом. Анион $S_2O_3^{2-}$ — сильный нуклеофил и достаточно быстро реагирует с MeI при 25°. По данным [3], стехиометрия этой реакции при $[MeI] \ll [S_2O_3^{2-}]$ отвечает уравнению



Константа скорости второго порядка k_2 , измеренная в [3] по убыли $S_2O_3^{2-}$, составляет $0,033 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Мы измеряли скорость реакции (4) по расходованию метилиодида при $[MeI] \ll [S_2O_3^{2-}]$. Использовали распределительный кинетический метод [4], основанный на определении с помощью ГЖХ убыли кон-

центрации метилиодида в газовой фазе замкнутого реактора в условиях равновесного распределения субстрата между газом и раствором. Константу скорости псевдопервого порядка k рассчитывали по уравнению [5]:

$$k = k_n (1 + \alpha \lambda), \quad (5)$$

где $\alpha = [\text{MeI}]^r / [\text{MeI}]^p$ — коэффициент распределения между газом и раствором; λ — отношение объемов газовой и жидкой фаз реактора; $k_n = \frac{1}{[\text{MeI}]^r} \cdot \frac{d[\text{MeI}]^r}{dt}$ — наблюдаемая константа скорости убыли метилиодида в газовой фазе вследствие реакции в растворе.

Значения α (табл. 1) определяли по методу, описанному в [5], из серии кинетических опытов при разных λ . Величины α позволяют независимо учитывать солевые эффекты в исходном состоянии субстрата [6].

Таблица 1

Зависимость коэффициента распределения α между газом и раствором от концентрации электролитов

Электролит	Концентрация, М	α
Без добавок	0	0,23±0,01
LiClO ₄	0,65	0,24±0,03
	2,00	0,27±0,02
	3,02	0,29±0,03
NaClO ₄	0,46	0,25±0,01
	0,92	0,29±0,01
	2,00	0,36±0,04
NaNO ₃	0,50	0,21±0,01
	1,07	0,27±0,01
	2,13	0,33±0,01
	3,20	0,41±0,02
	4,26	0,51±0,03
KNO ₃	0,50	0,24±0,03
	1,37	0,27±0,01
	2,00	0,30±0,02
	2,74	0,32±0,01
RbNO ₃	0,30	0,21±0,02
	0,48	0,18±0,01
	0,70	0,20±0,01
	0,96	0,21±0,01
	1,92	0,28±0,01

Таблица 2

Влияние электролитов на скорость взаимодействия MeI с тиосульфатом при 25° в водных растворах

Электролит	Концентрация, М	$k_2 \cdot 10^2$, моль ⁻¹ .с ⁻¹
Без добавок	0	3,33±0,1
NaClO ₄	0,35	2,31±0,07
	0,7	2,04±0,03
	0,99	1,95±0,07
	2,74	2,05±0,02
LiClO ₄	0,36	2,98±0,06
	0,43	2,9±0,2
	0,66	2,60±0,07
	1,18	2,05±0,02
	1,33	1,85±0,05
NaNO ₃	2,71	1,5±0,1
	3,53	1,7±0,2
	0,5	2,33±0,06
KNO ₃	1,0	2,24±0,05
	3,0	2,18±0,05
	0,5	2,50±0,06
RbNO ₃	1,75	2,56±0,01
	2,5	2,87±0,05
	2,9	2,60±0,09
	0,3	2,8±0,1
	0,48	2,1±0,1
RbNO ₃	0,703	2,19±0,05
	0,96	2,35±0,04
	1,92	2,2±0,2

Значения k линейно зависят от концентрации Na₂S₂O₃ (рис. 1) вплоть до [Na₂S₂O₃] = 0,15 М. По наклону зависимости определена $k_2 = 0,033 \pm 0,001$, что хорошо согласуется с данными [3]. Добавки электролитов — нитратов и перхлоратов щелочных металлов — приводят к уменьшению k_2 при сохранении первого порядка реакции по тиосульфату.

Данные по влиянию LiClO₄, NaClO₄, NaNO₃, KNO₃, RbNO₃ представлены в табл. 2. С ростом концентрации соли константа скорости уменьшается до практически постоянного для данной системы значения: $k_2 = k_2^{\text{МХ}}$ (МХ = LiClO₄, NaClO₄ и т. д.). Увеличение концентрации

электролитов приводит также к изменению коэффициента распределения α (см. табл. 1). Высаливание метилиодида (рост α) в случае LiClO_4 , NaClO_4 и NaNO_3 , KNO_3 отвечает (рис. 2) уравнению Сеченова

$$\lg \alpha = \lg \alpha_0 + B \cdot C, \quad (6)$$

где C — концентрация соли, B — коэффициент высаливания. В то же время добавки RbNO_3 в низких концентрациях вызывают небольшое высаливание — уменьшение α . Этой же области концентрации RbNO_3

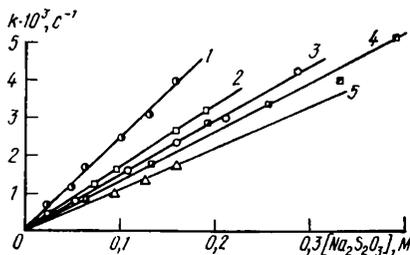


Рис. 1. Влияние добавок перхлората натрия на скорость взаимодействия тиосульфат-иона с метилиодидом: 1 — 0; 2 — 0,35; 3 — 0,7; 4 — 0,99; 5 — 2,74 М ($t = 25^\circ$, водные растворы.)

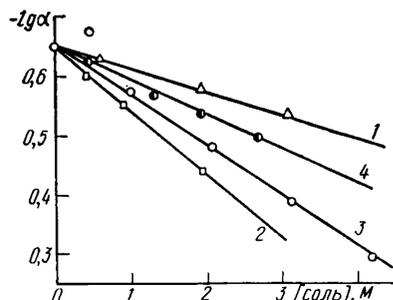


Рис. 2. Зависимость α от концентрации LiClO_4 (1), NaClO_4 (2), NaNO_3 (3) и KNO_3 (4).

соответствует минимум значений k_2 (см. табл. 2). Для LiClO_4 , NaClO_4 , NaNO_3 и KNO_3 такого минимума нет.

Масштаб изменения k_2 и α в исследованной области концентраций электролитов примерно одинаков. Однако уменьшение k_2 не связано с эффектами сеченовского высаливания. Если последний эффект преобладает, то в широкой области концентрации выполняется [6] соотношение типа уравнения Сеченова:

$$\lg k_2 = \lg k_2^0 + (B^\# - B) \cdot C, \quad (7)$$

где $B^\#$ — коэффициент высаливания переходного состояния. В соответствии с (7) значения k_2 должны меняться экспоненциально с ростом C . Это противоречит экспериментальным данным.

Характер изменения скорости взаимодействия тиосульфата с MeI такой же, как для систем, в которых влияние добавок электролитов на скорость связывают с ассоциацией (см., например, [7]). Полагают [8], что выход констант скорости на плато с ростом концентрации солей (для реакции (4) это область, где $k_2 = k_2^{\text{MX}}$) отвечает практически полному связыванию ионов-реагентов в ионные ассоциаты. В системе $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{M}^+$ это соответствует образованию ионных пар $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \dots \text{M}^+$ и, возможно, более сложных частиц.

Движущая сила ассоциации — кулоновское взаимодействие ионов в ионной паре. Простая электростатическая модель образования ионных пар позволяет понять причину максимального влияния иона с наименьшим радиусом — Li^+ (см. табл. 2), но не объясняет последовательность изменения k_2^{MX} в ряду $\text{NaNO}_3 < \text{RbNO}_3 < \text{KNO}_3$. По-видимому, важную роль здесь играет частичная десольватация ионов при образовании ионных пар. Такое предположение высказано в [7] для объяснения роста в спиртовых растворах констант ассоциации иодидов щелочных металлов в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$.

Полученные результаты показывают, что для сильного нуклеофила — тиосульфат-иона — ассоциация вызывает уменьшение скорости его реакции с MeI не более чем в два раза. Возможно, что эффект уменьшения нуклеофильности при образовании ионных пар будет меняться при изменении строения алкилгалогенида.

- 1 Swain C. G., Scott C. B. Quantitative correlation of relative rates. Comparison of hydroxide ion with other nucleophilic reagents toward alkyl halides, esters, epoxides and acyl halides.— J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, N 1, p. 141—147.
- 2 Мелвин-Хьюз Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворах.— М.: Химия, 1975.—470 с.
- 3 Slator A. The chemical dynamics of the reactions between sodium thiosulphate and organic halogen compounds. Part 1. Alkyl halides.— J. Chem. Soc., 1904, 85/86, p. 1286—1297.
- 4 Кожевников И. В., Рудаков Е. С., Школьная Н. П. Гидролиз трет. бутилфторида под действием ионов металлов. Корреляция констант скорости и равновесия.— Реакцион. способн. орган. соединений, 1971, 8, № 2, с. 499—515.
- 5 Рудаков Е. С. Влияние растворителя на реакционную способность и другие физико-химические характеристики полярных частиц.— Кинетика и катализ, 1960, 1, № 4, с. 528—536.
- 6 Рудаков Е. С. Кинетика и механизм гидролиза этилбромиды под действием ионов металлов. 1. Учет эффектов высаливания и комплексообразования в реакциях между ионом и летучим субстратом.— Реакцион. способн. орган. соединений, 1970, 7, № 3, с. 779—787.
- 7 Veronius P., Pataki L. Structure and reactivity of ion pairs.— Acta chem. scand. A, 1979, 33, N 9, p. 675—680.
- 8 Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977.— 360 с.

Институт физико-органической химии и углеродимии
АН УССР, Донецк

Поступила
28.06.82

УДК 541.183.1

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИСИЛИКАТА НАТРИЯ

Н. В. Турутина, В. Г. Ильин

Изучение кинетики кристаллизации цеолитов, цеолитоподобных материалов, силикатов — необходимый этап в выяснении механизма структурообразования, обоснованном выборе условий получения сорбентов. В большинстве работ, посвященных исследованию закономерностей кристаллизации цеолитов [1—3], для расчета кинетических параметров процесса используется топокинетическое уравнение А. Н. Колмогорова, выведенное для описания процессов кристаллизации расплавов [4] и аналогичное обобщенному кинетическому уравнению гетерогенных реакций [5]:

$$z = 1 - \exp(-kt^m), \quad (1)$$

где z — доля кристаллической фазы; t — время от начала кристаллизации; m — коэффициент, характеризующий скорость образования центров кристаллизации и мерность их развития; k — константа скорости кристаллизации.

В данной работе представлены результаты исследования кинетики кристаллизации микропористого полисиликата натрия, обладающего молекулярно-ситовыми свойствами, выделенного в качестве промежуточного продукта кристаллизации кварца в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре $90-200^\circ$ [6].

Кинетическое исследование выполнено для реакционной смеси $10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 40 \text{ SiO}_2 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$ (в мас. %). Кристаллизацию проводили при температурах $90, 100$ и 110° в стальных автоклавах, футерованных тефлоном. Полученные образцы промывали, высушивали при комнатной температуре до постоянной влажности и взвешивали. Качественный контроль изменения фазового состава образцов осуществляли рентгенофазовым методом (установка УРС-55а). Метод количественного фазового анализа, использованный в работе, основан на соответствии количества кристаллической фазы в образце и его адсорбционной емкости ($p/p_s \approx 0,3$); ошибка определения не превышает 1 мас. % при содержании кристаллической фазы более 10 мас. %.