

相转移催化元素硫的歧化反应

邓 彤 陈家镛

(中国科学院化工冶金研究所 北京)

本工作将相转移催化(PTC)应用于元素硫歧化反应,大大降低了反应温度,提高了反应速度。该反应被证实与熔态硫在水溶液中的歧化相同,即 $4S + 6OH^- = 2S^{2-} + S_2O_3^{2-} + 3H_2O$ 。比较了四乙基铵、四丁基铵、十六烷基三甲基铵和三辛基甲基铵四种相转移催化剂及四氯乙烯、二甲苯和四氯乙烷三种溶剂的影响。讨论了本体系相转移催化的证据。为改进以元素硫歧化反应为基础的提取冶金过程提供了依据。

关键词: 相转移催化 元素硫 歧化季铵盐

前 言

相转移催化(PTC)已在有机合成中得到引人注目的发展^[1],但关于其在无机反应中应用的报导仍付阙如。本工作则试图用它来催化元素硫歧化这一无机反应,以改善某些以该反应为基础的冶金提取过程。

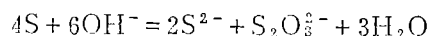
实验结果及讨论

以四氯乙烯溶解硫,并与0.1 M NaOH 水溶液混合,在恒温水浴中的玻璃反应器内搅拌。反应器内维持氮气氛围以防产物氧化。实验温度45—70℃。选用季铵氢氧化物作相成移催化剂^[2]。

一、元素硫的PTC歧化

无相转移催化剂时,反应体系虽升温至119℃仍未检测到歧化产物。而仅加入1毫摩尔四丁基铵,45℃下即可测得反应速度,70℃时表观速度可达 $0.36 \times 10^{-5} \text{ MS}^{-1}$ 。可见本反应体系中相转移催化作用是很显著的。

化学分析确认,本研究条件下元素硫 PTC 歧化与高温下熔态硫的歧化反应^[3]一致,即



本文于1986年3月23日收到。

二、相转移催化剂的影响

实验比较了四乙基铵、四丁基铵、十六烷基三甲基铵及三辛基甲基铵四种季铵阳离子的相转移催化能力如表1。

表1 各种季铵阳离子对元素硫PTC歧化表现速度的影响

Table 1 Effect of Different Quaternary Ammonium Cations on Overall Rate of Disproportionation of Sulfur

(C ₂ Cl ₄ /H ₂ O = 25:100ml/ml, (S) _{org.} 0.469M, (OH ⁻) _{aq.} 0.1M, 1120rpm, 65℃)				
Ra/Q ⁺ , s ⁻¹ l ⁻¹	Et ₄ N ⁺ 0.00146	Bu ₄ N ⁺ 0.00405	C ₁₆ H ₃₃ Me ₃ N ⁺ 0.114	Oct ₃ MeN ⁺ 1.13

Note: Q⁺ the amount of quaternary ammonium cations (mole), Ra the average apparent volumetric rate of disproportionation

Me = CH₃, Et = C₂H₅, Bu = C₄H₉, Oct = C₈H₁₇

由表1显见,四种季铵中,以Et₄N⁺催化能力最差,Bu₄N⁺次之,Oct₃MeN⁺最强。季铵阳离子Q⁺催化能力这种递增顺序与其疏水性的增加及在离子对[Q⁺OH⁻]中OH⁻的束缚降低的顺序一致,只有C₁₆H₃₃Me₃N⁺是一个例外。它的疏水性不及Bu₄N⁺,而且由于OH⁻可从其三个甲基方向靠近中心N原子,它对OH⁻的束缚较强,从影响相转移催化能力这两方面因素看,似乎C₁₆H₃₃Me₃N⁺都会不及Bu₄N⁺。然而实际上C₁₆H₃₃Me₃N⁺的催化能力却大大高于后者。这可能与C₁₆H₃₃Me₃N⁺很高的表面活性有关,即胶束催化也可能起了一定作用。

三、溶剂的影响

四氯乙烯、四氯乙烷和二甲苯三种溶剂的比较见表2。

表2 溶剂对元素硫PTC歧化的影响

Table 2 Effect of Organic Solvent on PTC Disproportionation of Sulfur

solvent/H₂O = 25:100 ml/ml, (S)_{org.} 0.469M, (OH⁻)_{aq.} 0.10 M,

(Bu₄N⁺)_{aq.} 0.0075M, 1120 rpm, 65℃

system	tetrachlorethylene /water	tetrachlorethylene /water	xylene/water
Ra × 10 ⁵ , M/s	0.281	0	0.293
$K = \frac{(Bu_4N^+)_{org.}}{(Bu_4N^+)_{aq.}}$	0.046	0.471	—

一般说来,溶剂越有利于离子对在有机相的分配,则相转移催化的速度越快^[1]。然而在本研究中,Bu₄N⁺在四氯乙烷中的分配虽比在四氯乙烯中高一个数量级,溶解在其中的硫却根本不反应。而用四氯乙烯作溶剂的体系中,硫的歧化反应却显著地被相转移催化。过去的文献中也报导过无机碱参与的PTC反应中这种溶剂对相转移剂的分配与催化能力顺序不一致的情形^[4]。目前似尚无系统的资料说明溶剂对PTC反应的影响。

四、本体系相转移催化的讨论

对于某些液-液催化体系,相转移催化与胶束催化有时不易区分,特别是当相转移催化剂具有很高表面活性如 $C_{16}H_{33}Me_3N^+$ 时。不过对本体系的元素硫歧化反应,有理由认为主要是被相转移催化的。首先,本研究所用的相转移催化剂除 $C_{16}H_{33}Me_3N^+$ 外,其余三种都含有对称性较高的烷基,其表面活性较小。其次,从 $C_{16}H_{33}Me_3N^+$ 与 Oct_3MeN^+ 的比较知,它们的催化能力与其表面活性并不一致。前者的表面活性比后者大得多,其催化能力却小一个数量级。这显然不能用胶束催化来解释,而应看作相转移催化的证据。特别是实验还确定,用双环己基-18-冠-6也同样可催化该歧化反应,这是相转移催化的有力证据。

结 论

本工作将相转移催化应用到无机反应,实现了元素硫歧化反应的相转移催化。以有机溶剂溶解元素硫,季铵碱或冠醚作催化剂,可使元素硫在温和的反应条件下发生歧化,并确认该体系的催化作用是相转移催化。所有季铵碱中以三辛基甲基铵氢氧化物最为有效。几种季铵的催化能力顺序为 $Et_4N^+ < Bu_4N^+ \ll C_{16}H_{33}Me_3N^+ \ll Oct_3MeN^+$ 。实验使用的溶剂中,二甲苯与四氯乙烯同样有效,四氯乙烷则不能作元素硫PTC歧化的溶剂,原因尚待详细研究。

元素硫相转移催化的歧化反应动力学及该反应的实际应用将另文发表。

参 考 文 献

- [1] Dehmlow, E.V., Dehmlow, S.S., "Phase Transfer Catalysis", Verlag Chemie, Weinheim (1980).
- [2] Brandstrom, A.: "Principles of Phase Transfer Catalysis by Quaternary Ammonium Salts", in "Advances in Physical Organic Chemistry" Vol.15, Edited by Gold, V., P. 294(1977).
- [3] 邓彤、柯家骏、陈家镛, 化工学报, 4, 328 (1984).
- [4] Dehmlow, E.V., Barahona-Naranjo, S., J.Chem., Res., 5, 238 (1979).

PHASE TRANSFER CATALYSIS OF DISPROPORTIONATION OF ELEMENTAL SULFUR

Deng Tong Chen Jiayong

(Institute of Chemical Metallurgy, Academia Sinica, Beijing)

An original attempt was made to introduce phase transfer catalysis (PTC) into inorganic reaction system. A unique system was proposed to accelerate the disproportionation of elemental sulfur which is the basis of several extractive metallurgical processes and can be carried out only above the melting point of sulfur. Quaternary ammonium hydroxide was chosen as the catalyst for the reaction between hydroxide ions in aqueous phase and elemental sulfur in organic phase. The reaction then can be carried out at low temperature as 40°C and was found to be the same as that between melted sulfur and hydroxide ions in aqueous solution. The catalytic effectiveness of different quaternary ammonium hydroxides was compared. Tetrachloroethylene and xylene were found to be effective solvents for the reaction studied. Experimental results, including the results of catalysis by dis-cyclohexano-18-crown-6, showed the reaction studied is phase transfer catalyzed and not by micella catalysis.

Keywords phase transfer catalysis elemental sulfur disproportionation
quaternary ammonium hydroxide