

УДК 541.49:546.224-31

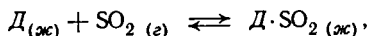
## ВЫДЕЛЕНИЕ ОКСИДА СЕРЫ (IV) ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С. Л. БЕЛОПУХОВ, Д. А. КНЯЗЕВ, Л. Л. ДМИТРЕВСКИЙ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Донорно-акцепторные соединения оксида серы (IV) с органическими лигандами используются в различных областях химии. Некоторые физико-химические свойства их описаны в работах [1, 2, 4—12]. Характерной особенностью соединений является способность обратимо диссоциировать при повышении температуры. Решение ряда задач по химической технологии, например разделение стабильных изотопов серы методом химического изотопного обмена с термической системой обращения потоков, где в качестве одной из фаз используют донорно-акцепторные соединения, связано с необходимостью количественного выделения оксида серы (IV) из комплекса, что, как правило, возможно при температурах, близких к температуре кипения комплексообразователя [13].

Показано [1, 2, 4—12], что при реакции комплексобразования ( $D$  — донорная молекула органического соединения)



ее равновесие по мере увеличения температуры смещается влево. Поэтому представляло интерес изучить возможность полного выделения оксида серы (IV) из комплексов его с органическими молекулами, имеющими в качестве донорного атома кислород (эфиры, спирты), а также  $\pi$ -электронную систему бензольного кольца, что и явилось целью наших исследований.

Оксид серы (IV) выделяли из комплексов его с *n*-дипропиловым, *n*-дibuтиловым, диизобутиловым, диизоамиловым, метилфениловым эфиром, этиловым эфиром уксусной кислоты, диэтиловым эфиром щавелевой кислоты, 1,4-диоксаном, толуолом, *o*-ксилолом, нитробензолом, пропанолом-1, 2-метилпропанолом-1, пентанолом-1.

### Экспериментальная часть

Методика очистки органических веществ, оксида серы (IV) и получения донорно-акцепторных соединений описана в работе [1]. Диссоциация комплексных соединений осуществлялась при их прохождении через стеклянную колонку длиной 0,4 м и внутренним диаметром 0,02 м, заполненную кварцевой насадкой спиральной формы с размером элемента  $(5 \times 2 \times 1) \times 10^{-3}$  м. Из колонки донорно-акцепторные соединения стекали в круглодонную колбу, где продолжалось выделение  $SO_2$  при температуре кипения, близкой к температуре кипения комплексообразователя. Пробы отбирали периодически через различные интервалы времени от момента закипания.

Для определения микроколичеств серы использовали фотоколориметрический метод анализа [3, 14]. Красителем служил фуксин, дающий окрашенный комплекс с  $[Hg(SO_3)_2]^{2-}$ . Оксид серы (IV) извлекали из органических комплексов, не смешиваю-

Т а б л и ц а 1

Остаточные концентрации оксида серы (IV) в комплексообразователях при разной температуре

Комплексообразователь	$t_{кип}^*$ , °C	Концентрация $SO_2$ , $\mu$ /мл					
		1*	2	3	4	5	6
<i>n</i> -Дипропиловый эфир	91	94	42	20	15	12	11
<i>n</i> -Дibuтиловый эфир	142,4	40	19	9	10	—	—
Диизобутиловый эфир	122,5	51	24	14	11	10	—
Диизоамиловый эфир	190	270	165	83	63	44	32
Метилфениловый эфир	153,7	40	23	19	15	9	10
Этиловый эфир уксусной кислоты	77,2	280	155	120	98	80	65
Диэтиловый эфир щавелевой кислоты	185,4	150	100	81	60	49	45
1,4-Диоксан	101,3	—	$16 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$

\* 1, 2, 3, 4, 5, 6 — соответственно 10, 20, 30, 40, 50, 60 мин от момента закипания.

Коэффициенты распределения  $D$  (в знаменателе)  
в зависимости от концентрации  $\text{SO}_2$  (в числителе)

Комплексообразователь	* $r_{25^\circ}$	Опыты**				$D_{\text{ср}}$
		1	2	3	4	
н-Дипропиловый эфир	0,41	$\frac{0,173}{8,56}$	$\frac{0,080}{8,53}$	$\frac{0,056}{8,57}$	$\frac{480}{8,54}$	8,55
н-Дибутиловый эфир	0,38	$\frac{0,216}{10,9}$	$\frac{0,052}{10,8}$	$\frac{0,0025}{11,1}$	$\frac{200}{11,2}$	11,0
Диизобутиловый эфир	0,26	$\frac{0,058}{7,20}$	$\frac{0,020}{7,03}$	$\frac{0,0036}{7,22}$	$\frac{500}{6,97}$	7,15
Диизоамиловый эфир	0,32	$\frac{0,090}{9,85}$	$\frac{0,030}{9,82}$	$\frac{0,0033}{9,80}$	$\frac{320}{9,93}$	9,81
Метилфениловый эфир	0,49	$\frac{0,050}{11,9}$	$\frac{0,014}{11,8}$	$\frac{0,0040}{11,8}$	$\frac{200}{11,9}$	11,9
Толуол	0,43	$\frac{0,149}{6,93}$	$\frac{0,011}{7,07}$	$\frac{0,0024}{7,01}$	$\frac{380}{6,98}$	7,00
о-Ксилол	0,50	$\frac{0,145}{8,23}$	$\frac{0,054}{8,17}$	—	$\frac{400}{8,19}$	8,20
Нитробензол	0,54	$\frac{0,167}{10,3}$	$\frac{0,034}{10,2}$	$\frac{0,029}{10,2}$	$\frac{330}{10,3}$	10,3

\*  $r_{25^\circ}$  — мольное отношение, равное количеству молей  $\text{SO}_2$ , приходящихся на 1 моль комплексообразователя при  $t=25^\circ$ .

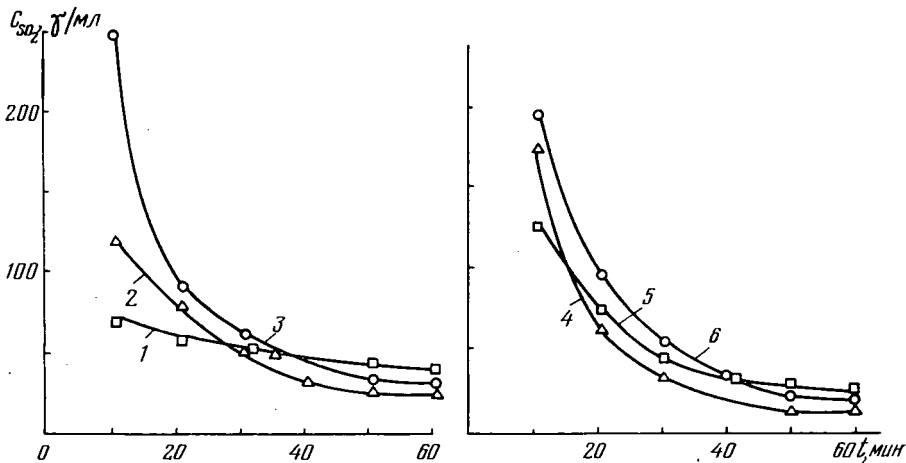
\*\* В опыте 1—3  $C_{\text{SO}_2}$  в г/мл, в опыте 4 — в  $\mu\text{мл}$ .

щихся с водой, с помощью раствора гидроксида натрия. Метод позволяет определять концентрации  $\text{SO}_2$  в интервале 0—10  $\mu\text{мл}$ , относительная ошибка измерения  $\pm 6\%$ .

Поскольку фотоколориметрическое определение микроколичеств серы проводят в водной среде,  $\text{SO}_2$  извлекают из комплекса в водную фазу, что достигается уравниванием его либо с раствором гидроксида натрия, либо с определенным количеством бидистиллированной воды, при этом учитывают коэффициент распределения оксида

серы (IV) между водой и органическим комплексом. Оксид серы (IV) извлекается из комплекса  $\text{NaOH}$  полностью, а водой — нет, поэтому для донорно-акцепторных соединений его с н-дипропиловым, н-дibuтиловым, диизобутиловым, диизоамиловым и метилфениловым эфиром, диэтиловым эфиром щавелевой кислоты, этиловым эфиром уксусной кислоты, толуолом о-ксилолом и нитробензолом определены коэффициенты распределения  $D$ , которые рассчитывали по формуле

$$D = x/y.$$



Остаточные концентрации оксида серы (IV) в комплексообразователях при нагревании до  $t_{\text{куп}}$ .

1 — толуол; 2 — о-ксилол; 3 — нитробензол; 4 — пропанол-1; 5 — 2-метил-пропанол-1; 6 — пентанол-1.

где  $y$  и  $x$  — равновесная концентрация  $\text{SO}_2$  соответственно в водной и органической фазах.

Концентрацию оксида серы (IV) в органической фазе определяли по формуле

$$x = C_0 - y \frac{V_{aq}}{V_{org}},$$

где  $C_0$  — исходная концентрация  $\text{SO}_2$  в комплексе;  $V_{aq}$  и  $V_{org}$  — соответственно объемы водной и органической фаз.

Определялась также зависимость коэффициента распределения от концентрации оксида серы (IV) в комплексе. Для этого были приготовлены комплексы с различной концентрацией  $\text{SO}_2$  (опыты 1—4). Значения концентрации  $\text{SO}_2$  устанавливали двумя способами: путем извлечения оксида серы (IV) гидроксидом натрия и водой. Полученные результаты совпали.

### Обсуждение результатов

Результаты выделения оксида серы (IV) из донорно-акцепторных соединений при

температурах, близких к температуре кипения комплексобразователя, показали, что уменьшение концентрации  $\text{SO}_2$  носит асимптотический характер. При этом через 40—50 мин последний показатель достигает значений 10—40  $\mu\text{мл}$  и далее практически не уменьшается (табл. 1, рисунок).

Коэффициент распределения не зависит от концентрации  $\text{SO}_2$  в комплексе при исследованном интервале концентраций, о чем свидетельствуют данные табл. 2.

Как показывает сравнение значений коэффициентов распределения в ряду исследованных донорно-акцепторных соединений и стандартных энтальпий образования [1] тех же комплексов, чем сильнее связь между  $\text{SO}_2$  и молекулой донора, тем больше коэффициент распределения.

Таким образом, исследованные нами донорно-акцепторные соединения оксида серы (IV) с молекулами органических соединений являются лабильными и при температуре, близкой к  $t_{\text{кип}}$  комплексобразователя, практически полностью диссоциируют, и это их свойство может быть использовано в соответствующих областях химии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Белоухов С. Л., Князев Д. А., Дмитриевский Л. Л. Комплексобразование оксида серы (IV) с органическими соединениями. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 3, с. 180. — 2. Берестова С. С., Серебрянская А. И., Шапетько Н. Н. и др. Определение термодинамических параметров образования комплекса в системе третбутиловый спирт — жидкая двуокись серы методом парамагнитного резонанса. — ЖОХ, 1975, т. 45, № 5, с. 1133. — 3. Беспаленкова Е. К., Гринзайд Е. Л., Надежина Л. С. Оптимальные условия фотометрического определения двуокиси серы фуксин-формальдегидным реагентом. — Журн. аналитич. химии, 1974, т. 29, № 2, с. 389. — 4. Бодриков И. В., Сергеев Г. Б., Мичурин А. А. и др. Два типа комплексов нитрилов с окислами серы. — Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 4, с. 863. — 5. Andrews L. J., Keefer R. M. — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, N 9, p. 4169. — 6. Burg A. B. — J. Am. Chem. Soc., 1943, vol. 65, N 8, p. 1629. — 7. Drugo R. S., Wenz D. A. — J. Am. Chem. Soc., 1962, vol. 84, N 4, p. 526. — 8. Grudnes I., Christian S. D. — J. Am. Chem. Soc., 1968, vol. 90, N 9, p. 2239. — 9. Grudnes I., Christian S. D. — J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, N 1, p. 20. — 10. Hill A. E. — J. Am. Chem. Soc., 1931, vol. 53, N 7, p. 2598. — 11. Maine de P. A. D. — J. Chem. Phys., 1957, vol. 26, N 5, p. 1036. — 12. Woodhouse E. J., Norris T. H. — Inorg. Chem., 1971, vol. 10, N 3, p. 614. — 13. Rutenberg A. C., Drury I. S. — J. Chem. Eng. Data, 1964, vol. 9, N 1, p. 43. — 14. Tilak B. — J. Sci. Ind. Res., 1962, vol. 21D, N 2, p. 56.

Статья поступила 20 июля 1984 г.

### SUMMARY

The article deals with the complete isolation of sulfur oxide (IV) from complex compounds with n-Dipropyl-, n-Dibutyl-, diisoamyl-, methylphenyl-ethers, diethyl- ether of acetic acid, diethyl- ether of acetic acid, 1,4-dioxan, toluene, o-xylene, nitrobenzene, N-propyl alcohol, N-amyl alcohol, iso-butyl alcohol under temperature close to boiling-temperature of complex formation. It has been found, that reduction of  $\text{SO}_2$  concentration has asymptotical character and it reaches value 40—10  $\mu\text{мл}$  in 40—50 minutes and after that it has no decrease. The coefficients of  $\text{SO}_2$  distribution between water and organic phase were determined for complexes non mixing with water.