

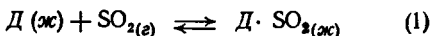
## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ОКСИДА СЕРЫ (IV) С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

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

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Комплексные соединения оксида серы (IV) с различными органическими веществами, где донорным атомом в основном являлся атом азота, исследованы в работах [1—11]. Нами изучен процесс комплексобразования  $\text{SO}_2$  с *n*-дипропиловым, *n*-дибутиловым, диизобутиловым, диизоамиловым, метилфениловым эфирами, пропанолом-1, пентанолом-1, толуолом, *o*-оксиолом, нитробензолом и пиридином.

Для реакции комплексобразования



определены теплоты образования  $\Delta H$  и константы нестойкости  $K_n$  комплексных соединений:

$$K_n = \frac{[D]_{(ж)} \cdot [\text{SO}_2]_{(g)}}{[D \cdot \text{SO}_2]_{(ж)}}, \quad (2)$$

где  $[D]_{(ж)}$ ,  $[\text{SO}_2]_{(g)}$ ,  $[D \cdot \text{SO}_2]_{(ж)}$  — соответственно концентрации комплексобразователя, оксида серы (IV) и комплекса.

### Экспериментальная часть

Очистка рабочих веществ. Оксид серы (IV) очищали от  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и других примесей 3—4-кратным перемораживанием и оставляли среднюю фракцию, все органические соединения — 2-кратной ректификацией на лабораторной колонке высотой 0,5 м, внутренним диаметром  $1,2 \cdot 10^{-2}$  м, заполненной насадкой из нержавеющей стали треугольной формы с элементом размером  $(2 \times 2 \times 0,2) \cdot 10^{-3}$  м. Ректификацию проводили в атмосфере азота при избыточном давлении  $(10—20) \cdot 10^{-3}$  м водяного столба. Полученное в результате перегонки вещество осушали в течение 10—15 ч продуванием газообразного азота, испаряющегося из сосуда Дьюара. Степень чистоты веществ контролировали по температурам кипения, показателям преломления и ИК-спектрам.

Методика проведения измерений. Комплексобразующую способ-

Зависимость давления  $P \cdot (10^4 \text{Па})$  насыщенного пара комплекса оксида серы (IV) от  $r$  при  $t 25^\circ$ 

Комплексообразователь	$P$ при $r$ , равных							
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
н-Дипропиловый эфир	3,47	6,13	8,33	10,00	11,47	12,33	14,00	
н-Дибутиловый эфир	3,20	6,00	8,33	10,33	12,33	14,13	15,60	17,07
Диизоамиловый эфир	4,67	7,33	9,67	11,67	13,33	14,80		
Метилфениловый эфир	3,66	4,33	6,13	8,00	9,87	11,33	12,80	14,00
Пропанол-1	4,13	7,00	9,33	11,47	13,20	14,67	16,13	17,33
Пентанол-1	3,66	6,67	9,40	11,47	12,66	14,00	14,67	
Толуол	3,07	5,60	7,87	9,93	11,67	13,07	14,20	15,33
о-Ксилол	2,33	4,73	7,07	8,80	10,40	11,73	12,80	13,87
Нитробензол	2,80	4,87	6,67	8,27	9,87	11,27	12,47	14,37
Пиридин	0,20	0,47	0,67	0,93	1,20	1,73	2,33	2,93

ность органических соединений выражают через мольное отношение  $r$ , представляющее собой количество молей  $\text{SO}_2$ , приходящихся на 1 моль комплексообразователя. Для определения  $r$  известное количество комплексообразователя помещали в стеклянный реакционный сосуд с рубашкой для термостатирования. Внутри сосуда находился остеклованный магнит. С помощью шлифа реакционный сосуд присоединяли к вакуумной системе и вакуумировали.  $\text{SO}_2$  напускали в него из калиброванной емкости при интенсивном перемешивании жидкого комплексообразователя и его охлаждении. Количество поглощенного  $\text{SO}_2$  рассчитывали по изменению его давления в калибровочной емкости.

Для комплексных соединений, обладающих ясно выраженной зависимостью  $r$  от температуры, давление паров измеряли при разных температурах и значениях  $r$ . Давление насыщенного пара комплекса определяли как разность между атмосферным давлением и показанием манометра, один конец которого был соединен с реакционным сосудом, а другой — открыт на атмосферу, по достижении равновесного состояния при данной температуре, давление па-

ра  $D \cdot \text{SO}_2$  — при повышении и снижении температуры. Хорошая воспроизводимость результатов свидетельствовала о практическом достижении равновесия в изучаемой системе. Точность определения давления паров комплексных соединений составляла  $\pm 140$  Па.

Насыщение комплексообразователя газом проводили несколько раз, получая разные мольные отношения, и измеряли для каждого из них зависимости давления насыщенного пара комплексного соединения от температуры. Результаты измерения давления паров при разных значениях  $r$  и  $t$  при разных температурах представлены в табл. 1 и 2. На рисунке показана зависимость давления пара комплексного соединения от температуры на примере метилфенилового эфира.

В координатах  $\ln P - 1/T$  по тангенсу угла наклона определяли энтальпию образования комплексов. Константу нестойкости комплексных соединений рассчитывали по формуле (2) с учетом концентрации комплекса и комплексообразователя:

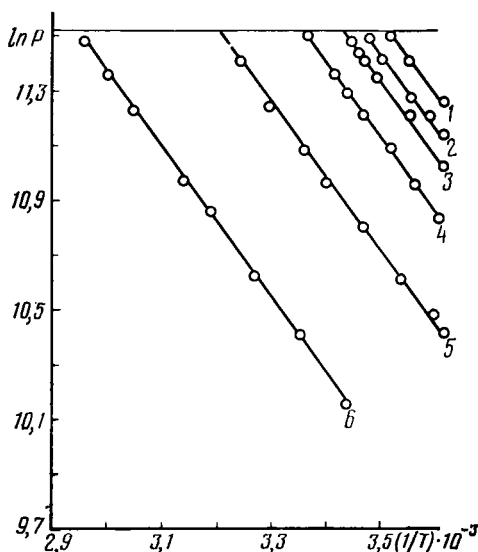
$$K_{\kappa} = \frac{P_{\text{SO}_2}(1-r)}{r}, \quad (3)$$

Таблица 2

Зависимость  $r$  от температуры при постоянном давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па

Комплексообразователь	$r$ при $t^\circ\text{C}$ , равных					
	15	20	25	30	40	50
н-Дипропиловый эфир	0,57	0,48	0,41	0,36	0,27	0,21
н-Дибутиловый »	0,58	0,46	0,38	0,32	0,24	0,17
Диизоамиловый »	0,49	0,39	0,32	0,26	0,20	0,16
Метилфениловый »	0,78	0,60	0,49	0,41	0,30	0,23
Пропанол-1	0,52	0,44	0,35	0,28	0,19	0,15
Пентанол-1	0,51	0,41	0,34	0,30	0,24	0,19
Толуол	0,69	0,55	0,43	0,37	0,26	0,20
о-Ксилол	0,90	0,59	0,50	0,40	0,29	0,25
Нитробензол	0,79	0,66	0,54	0,47	0,36	0,26
Пиридин*	0,85	0,68	0,54	0,41		

\*  $t$  равны соответственно 50, 60, 70 и  $80^\circ$ .



Зависимость давления пара комплекса  $\text{SO}_2$  с метилфениловым эфиром от мольного отношения и температуры.

1 —  $r=0,99$ ; 2 —  $r=0,77$ ; 3 —  $r=0,65$ ; 4 —  $r=0,51$ ;  
5 —  $r=0,32$ ; 6 —  $r=0,13$ .

где  $P_{\text{SO}_2}$  — давление  $\text{SO}_2$ , равное разности давлений комплекса и комплексообразователя.

Энтальпии образования и зависимость константы нестойкости от температуры (с точностью  $\pm 3$  отн. %) представлены в табл. 3.

### Обсуждение результатов

В результате изучения комплексных соединений методом УФ-спектроскопии установлено, что при взаимодействии  $\text{SO}_2$  с простыми эфирами и спиртами образуются комплексы с переносом заряда [8]. Степень перенесения заряда может существенно изменяться в зависимости от природы заместителя, вводимого в исходную

донорную молекулу, что влияет на состав и прочность комплексного соединения. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с этим положением. Так, мольное отношение в ряду исследованных простых эфиров и спиртов при постоянной температуре уменьшается с увеличением молекулярной массы, а энтальпия образования увеличивается.

Комплексные соединения  $\text{SO}_2$  с диизобутиловым и диизоамиловым эфирами более прочны, чем с н-дипропиловым и н-дибутиловым эфирами. Введение ароматического радикала вместо алкильного приводит к увеличению  $r$ , что можно объяснить уменьшением электронной плотности на донорном атоме за счет взаимодействия его с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца, а также тем, что сама  $\pi$ -электронная система может выступать в роли донора. Тогда возможно образование комплексных соединений, в которых на одну молекулу донора приходится две молекулы акцептора. В этом случае, очевидно, одновременно могут присутствовать комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2. Если в ароматическое кольцо ввести электронодонорные заместители, например, алкильные, то мольное отношение увеличивается. Однако значение  $r$  для нитробензола выше, чем для толуола и о-ксилола, благодаря наличию нитрогруппы, которая сама может координировать молекулы оксида серы (IV), хотя и оттягивает на себя плотность  $\pi$ -электронной системы бензольного кольца.

Из литературных данных (табл. 4 и 5) следует, что большинство органических аминов образует с  $\text{SO}_2$  устойчивые комплексы, координация в которых осуществляется через атом азота к атому серы. Значения теплот образования для комплексных соединений  $\text{SO}_2$  с рядом органических комплексообразователей состава 1 : 1 в различных растворителях и некоторые сведения о фазовом равновесии в системах  $\text{SO}_2$ -органическое соединение приведены в табл. 4 и 5.

Сравнение полученных данных с известными в литературе о составе и теплотах образования комплексных соединений по-

Таблица 3

Энтальпии образования комплексных соединений и зависимость их константы нестойкости от температуры

Комплексообразователь	$-\Delta H$ , кДж/моль	$K_n \cdot 10^4$ Па при $t$ °С, равных					
		15	20	25	30	40	50
н-Дипропиловый эфир	15,5	9,43	12,13	14,53	16,53	20,82	23,70
н-Дибутиловый эфир	21,4	9,99	13,62	16,32	18,70	22,17	25,39
Диизобутиловый эфир	16,3						
Диизоамиловый эфир	17,2	13,74	17,99	21,46	24,76	29,20	33,08
Метилфениловый эфир	25,2	3,89	7,53	9,99	11,80	14,23	16,40
Пропанол-1	19,3	12,55	15,53	19,50	22,89	28,56	31,73
Пентанол-1	16,8	12,30	16,69	19,99	21,93	24,70	27,28
Толуол	20,6	6,33	10,15	13,92	16,01	19,92	22,40
о-Ксилол	21,0	1,67	8,13	10,40	13,2	16,80	18,0
Нитробензол	20,2	3,56	6,18	8,94	10,71	13,69	17,08
Пиридин*	34,9	0,58	1,04	1,19	1,44		

\*  $t$  равны соответственно 50, 60, 70 и 80°.

Теплота образования для комплексных соединений  $\text{SO}_2$  с некоторыми комплексообразователями

Комплексообразователь	$-\Delta H$ , кДж/моль	Растворитель	Лит. источник
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	40,6	Газовая фаза	[5]
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	46,1	Гептан	[5]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	35,6	Газовая фаза	[6]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	9,72	Ацетонитрил	[11]
$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	13,8	Газовая фаза	[4]
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	58,7	»	[6]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	15,3	$\text{CCl}_4$	[8]
Трет-( $\text{C}_4\text{H}_9$ )OH	8,4	Газовая фаза	[1]
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	15,5	»	[7, 9]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	29,3	»	[7, 9]
$\text{C}_6\text{H}_6$	32,7	$\text{CCl}_4$	[8]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	6,41	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CCl}_4$	[2]
$\text{CCl}_3\text{CN}$	7,5	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CCl}_4$	[2]

Таблица 5

Мольные отношения комплексов  $\text{SO}_2$  с органическими соединениями при определенных температурах

Комплексные соединения	T, °K	Моль $\text{SO}_2$ на 1 моль комплексообразователя	Лит. источник
$\text{SO}_2$ -ксилидин	293	1,2	[9]
$\text{SO}_2$ -диметиланилин	297	1,55	[9]
$\text{SO}_2$ -триэтиланилин	303	1,82	[10]
$\text{SO}_2$ -анилин	303	1,47	[10]
$\text{SO}_2$ -диметиловый эфир	273	58 % $\text{SO}_2$ и 42 % эфира	[7]
$\text{SO}_2$ -пиридин	303	1,24	[10]
$\text{SO}_2$ -окись этилена	288	0,6	[10]

казывает, что атом азота является более сильным донором, чем атом кислорода в простых эфирах и спиртах, и комплексные соединения  $\text{SO}_2$  с органическими вещества-

ми, имеющими атом азота, более прочные и их  $r$  при одинаковой температуре больше.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Берестова С. С., Серебрянская А. И., Шапетько Н. Н., Шатенштейн А. И. Определение термодинамических параметров образования комплекса в системе трет-бутиловый спирт — жидкая двуокись серы методом парамагнитного резонанса. — Журн. общей химии, 1975, 45, № 5, с. 1133. — 2. Бодриков И. В., Сергеев Г. Б., Мичурин А. А., Краснов В. Л., Смирнов В. В. Два типа комплексов нитрилов с окислами серы. — Докл. АН СССР, 1976, 227, № 4, с. 863. — 3. Панченков Г. М., Печалин Л. И. Определение однократных коэффициентов разделения изотопов серы. Комплексные соединения  $\text{SO}_2$ . — Журн. физич. химии, 1961, 35, № 7, с. 1643. — 4. Drago R. S., Wenz D. A. — J. Am. Chem. Soc., 1962, vol. 84, N 4, p. 526. — 5. Grundnes J.,

Christian S. D. — J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, N 9, p. 2239. — 6. Hill A. E. — J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, N 7, p. 2598. — 7. Kreglewski A., Jackowski A. — Bull. Acad. Polonaise Sci., ser. sci. chim., 1966, vol. 14, p. 319. — 8. Maine de P. A. D. — J. Chem. Phys., 1957, vol. 26, N 5, p. 1036. — 9. Ribnikar V., Pippezin I., Knezevic Z., Cuker E., Dokic V. — Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse für Chemie, Geologie und Biologie, 1964, N 7, S. 155. — 10. Rutenberg A. C., Drury J. S. — J. Chem. Eng. Data, 1964, vol. 9, p. 43. — 11. Woodhouse E. I., Norris T. H. — Inorg. Chem., 1971, vol. 10, N 3, p. 614.

Статья поступила 13 декабря 1983 г.

## SUMMARY

Sulfur oxide (IV) complex formation process with N-dipropyl-, N-dibutyl-, diisobutyl-, diisoamyl-, methylphenyl-ethers, N-propyl alcohol, N-amyl alcohol, toluene, o-xylene, nitrobenzene, piridine. Values of formation enthalpy and unstability constant were calculated for these complexes. Dependencies of vapour pressure on complex composition at  $t=25^\circ\text{C}$ , of complex composition on temperature at  $P=1.015 \cdot 10^5$  Pa, of unstability constant on temperature were investigated.