

С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ и М. Б. НЕЙМАН

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СУЛЬФОХЛОРИДОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 IV 1951)

Хлорангидриды сульфокислот — сульфохлориды, благодаря доступности и высокой реакционной способности, в последнее время широко применяются в органической химии. Существующие методы анализа их длительны и трудоемки. Поэтому представляло интерес исследовать полярографическое поведение сульфохлоридов, тем более, что электровосстановление этого класса соединений на ртутном капельном катоде до сих пор не изучалось.

Поставленные нами опыты показали, что сульфохлориды восстанавливаются на ртутном капельном электроде, причем до потенциала  $-2,4$  в (насыщенный каломельный электрод (н. к. э.)) наблюдается лишь одна волна восстановления. Работа велась на визуальном полярографе при температуре  $25 \pm 0,2^\circ$ . Для повышения точности измерений осцилляции гальванометра, вызванные ростом и падением капель, гасились по методу Скобеца и Кавецкого при помощи лопаточки, припаянной к концу капилляра<sup>(1)</sup>. Характеристики одного из капилляров, с которым произведена большая часть измерений, были следующими:  $t = 0,20$  сек.,  $m = 2,70$  мг/сек,  $m^{2/3}t^{1/6} = 1,47$  мг<sup>2/3</sup> сек<sup>-1/6</sup>.

Особенностью полярограмм сульфохлоридов является наличие трудно подавляемого максимума, особенно для растворов, концентрации которых превышают  $10^{-3}$  мол/л. Так, для  $5 \cdot 10^{-3}$  М раствора бензолсульфохлорида в 60% изопропиловом спирте для подавления максимума необходимо ввести не менее 0,1% желатины. Поскольку сульфохлориды не растворимы в воде, полярографирование проводилось в спирто-водных и водно-ацетоновых растворах. Фоном служили 0,1 N растворы  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$  и др. Как показали наши опыты, сила диффузионного тока при восстановлении исследованных сульфохлоридов пропорциональна их концентрации в растворе. Это отчетливо видно на примере восстановления бензолсульфохлорида, полярограммы которого для растворов трех различных концентраций на фоне 0,1 N бензолсульфокислоты представлены на кривых 2, 3 и 4 рис. 1. На этом же рис. 1 приведены полярограммы остальных исследованных сульфохлоридов. Нами установлено, что величина диффузионных токов и потенциал полуволны остаются постоянными при изменении рН среды от 1 до 9.

Число электронов, принимающих участие в реакции восстановления, определялось кулонометрически на примере электровосстановления бензолсульфохлорида. Из-за легкости гидролиза бензолсульфохлорида необходимо было вводить поправку на гидролиз в кулонометрические измерения. Для этого снималась кривая падения

концентрации в отсутствие электролиза, причем ток включался лишь на короткое время для производства замера каждые 10 мин. Электролиз проводился с 1 мл 60% раствора изопропилового спирта, содержащего  $3,50 \cdot 10^{-6}$  мол/мл бензолсульфохлорида. Фоном служили 0,1 N KCl и 0,07 N HCl. Потенциал капельного электрода поддерживался равным  $-1,0$  в относительно ртути на дне сосуда. В электролизер был вставлен капилляр, через который периодически продувался водород для перемешивания раствора во время электролиза. Кривые

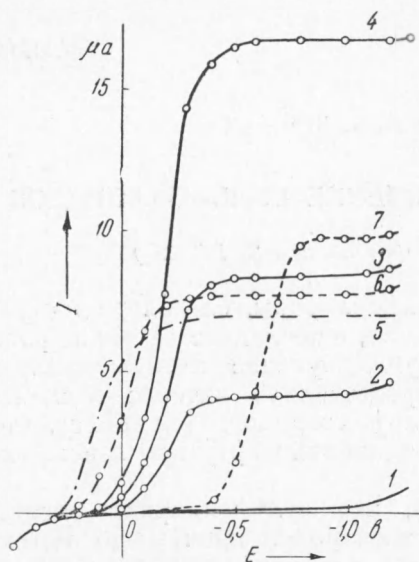


Рис. 1. Полярограммы сульфохлоридов в 60% изопропиловом спирте на фоне 0,1N бензолсульфокислоты. 1 — остаточный ток; 2, 3, 4 — бензолсульфохлорид, соответственно, 1,25; 2,5 и 5,0 ммол/л; 5 — *p*-хлорбензолсульфохлорид 2,5 ммол/л; 6 — *p*-уретилан-бензолсульфохлорид 2,5 ммол/л; 7 — метилсульфохлорид 2,5 ммол/л

одного из подобных опытов приведены на рис. 2. За 240 мин. пропущено 0,119 кулонов, что было определено графическим интегри-

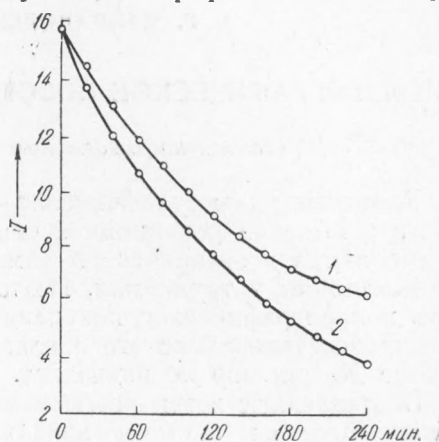
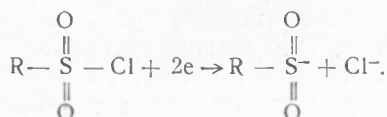


Рис. 2. Изменение концентрации бензолсульфохлорида со временем. 1 — гидролиз в отсутствие тока; 2 — суммарный эффект гидролиза и электролиза

рованием. Первоначальная сила тока 15,7  $\mu$ a за это время упала за счет электролиза на 2,65  $\mu$ a. Отсюда следует, что число электронов, принимающих участие в реакции:

$$n = \frac{0,119 \cdot 15,7}{96500 \cdot 3,5 \cdot 10^{-6} \cdot 2,65} \approx 2.$$

Можно предположить, что продуктами восстановления сульфохлоридов являются соответствующие сульфоновые кислоты. При этом предположении электродная реакция может быть изображена следующим уравнением:



Согласно этому уравнению, ионы водорода в процессе восстановления не участвуют, что согласуется с указанным выше фактом отсутствия влияния pH среды на потенциал полуволны.

Для изучения полярографического поведения сульфоновых кислот нами была синтезирована бензолсульфиновая кислота. Нейтральные

растворы ее на фоне  $KCl$  и  $(C_2H_5)_4NJ$  дали лишь волну восстановления водорода с потенциалом полуволны  $-1,65$  в (н. к. э.). Волна эта оказалась идентичной водородным волнам других кислот — серной, соляной и бензолсульфокислоты. При прибавлении щелочи высота этой волны падает соответственно количеству прибавленной щелочи (амперометрическое титрование). Анион бензолсульфиновой кислоты не восстанавливается до потенциала  $-2,4$  в (н. к. э.).

Чтобы доказать образование хлор-ионов в процессе восстановления сульфохлоридов, проводился электролиз раствора бензолсульфохлорида на фоне  $0,1 N KNO_3$  с периодическим определением хлор-

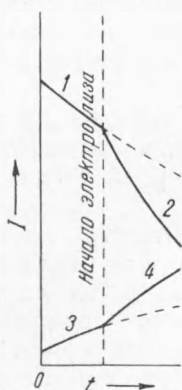
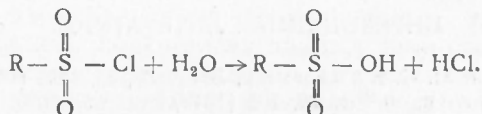


Рис. 3. Кривые  $I_{\text{диф}} = f(t)$  в растворе бензолсульфохлорида на фоне  $KNO_3$ . 1 — гидролиз сульфохлорида; 2 — гидролиз совместно с электролизом; 3 — нарастание концентрации  $Cl^-$  в процессе гидролиза; 4 — то же при гидролизе и электролизе бензолсульфохлорида

ионов в растворе полярографическим методом. Как и прежде, учитывался гидролиз и образование хлор-ионов по схеме



На рис. 3, наряду с кривыми падения концентрации бензолсульфохлорида за счет гидролиза и электровосстановления, показаны соответствующие кривые нарастания концентрации хлор-ионов в растворе.

Валентность серы при восстановлении на ртутном электроде сульфохлоридов не меняется; это подтверждает взгляд Е. Н. Гурьяновой и Я. К. Сыркина, что водород сульфиновой кислоты связан непосредственно с серой<sup>(2)</sup>.

Разработанный нами полярографический метод анализа сульфохлоридов был применен к изучению кинетики гидролиза этих соединений. Из литературы известно, что скорость гидролиза сульфохлоридов в кислых гомогенных водно-ацетоновых растворах не зависит от концентрации кислоты. При подщелачивании растворов скорость гидролиза резко возрастает. Мы проследили изменение скорости гидролиза в зависимости от рН среды и нашли, что реакция эта идет по уравнению первого порядка и скорость ее почти не зависит от рН в пределах от 1 до 9. При переходе к растворам с  $pH > 9$  скорость гидролиза резко возрастает. В кислых растворах при содержании 5% ацетона константа скорости гидролиза бензолсульфохлорида для  $25^\circ$  составляла  $3 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ .

Нами были определены константы гидролиза и других сульфохлоридов. Табл. 1 содержит сводку полярографических характеристик исследованных нами сульфохлоридов. В таблицу включены также константы скорости гидролиза метилсульфохлорида и бензолсульфохлорида, определенные нами при  $25^\circ$  и  $pH = 2$ .

## Полярографическая характеристика некоторых сульфохлоридов

Формулы сульфохлоридов	$E_{1/2}$ , в	$\frac{I}{m^{2/3} t^{1/2} c}$	$D \cdot 10^5$ , см <sup>2</sup> /сек	$k_{\text{гидр.}} \cdot 10^3$ , сек <sup>-1</sup>
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ . . . . .	-0,62	2,82	5,4	0,24
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ . . . . .	-0,20	2,45	4,1	3,0
<i>n</i> - $\text{CH}_3\text{OCONHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ . . . . .	-0,03	2,26	3,5	
<i>n</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ . . . . .	+0,05	2,05	2,9	

Как видно из таблицы, сульфохлориды, которые восстанавливаются при более отрицательном потенциале, гидролизуются значительно медленнее.

Проделанные нами опыты позволяют сделать заключение, что сульфохлориды  $\text{RSO}_2\text{Cl}$  восстанавливаются на ртутном капельном катоде, причем потенциал восстановления тем более сдвигается в положительную сторону, чем электроотрицательнее радикал R.

Нами показано, что электровосстановление сульфохлоридов может быть в ряде случаев использовано для их количественного определения полярографическим методом.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
17 IV 1951

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий, Зав. лаб., **15**, 1299 (1949). <sup>2</sup> Е. Н. Гурьнова и Я. К. Сыркин, ЖФХ, **23**, 105 (1949).