

Э. С. ЛЕВИН и А. П. ШЕСТОВ

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФОНОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 IV 1954)

Необходимость в определении сульфонов возникла в связи с исследованием реакции сульфирования ароматических соединений, которое проводит один из нас (А. П. Шестов). При этой реакции, как известно, в качестве побочных продуктов образуются ароматические сульфоны $Ar - SO_2 - Ar'$. Простые сульфоны, например $(C_6H_5)_2SO_2$, нерастворимы в воде, и наличие их в сульфомассе может быть легко обнаружено по осадку, появляющемуся при добавлении воды. Однако в ряде случаев установлено образование сульфонов, содержащих одну или несколько сульфогрупп $-SO_3H$. Подобные вещества в воде растворимы так же хорошо, как обычные ароматические сульфокислоты, вследствие чего их идентификация и выделение представляют большие трудности, причем удобные методы количественного определения вообще отсутствуют.

Исходя из общих соображений, согласно которым группа сульфона должна восстанавливаться (в частности электрохимически) значительно легче, чем сульфогруппа, мы сделали попытку применить к данному случаю полярографический метод. Результат оказался положительным.

Экспериментальная часть

В качестве исходных были использованы следующие вещества: дифенилсульфон $(C_6H_5)_2SO_2$, хлорид 1,3-бензолдисульфокислоты $1,3 - C_6H_4(SO_2Cl)_2$ и хлорид дифенилсульфон-3,3'-дисульфокислоты $(C_6H_4SO_2Cl)_2SO_2$, очищенные перекристаллизацией до получения неизменных точек плавления. Сульфохлориды были превращены в тетраэтил-аммониевые соли сульфокислоты 2-часовым нагреванием с двукратным против теоретического количеством $N(C_2H_5)_4OH$ в водном растворе. Полнота омыления контролировалась потенциометрическим титрованием хлор-иона: было найдено 100,4%, соответственно 99,3%. Полученные после омыления бесцветные растворы известной концентрации после добавления фона и разбавления применялись для снятия полярограмм.

Поляризационные кривые, предназначенные для промеров, получались на визуальном полярографе, регистрирующий прибор служил только для предварительных опытов. Применялась ячейка с внутренним анодом, потенциал которого каждый раз измерялся. Приводимые ниже значения потенциалов отнесены к насыщенному каломельному электроду (1).

Ввиду нерастворимости в воде дифенилсульфона, для получения сравнимых данных полярограммы обоих сульфонов снимались в растворах в 50% этиловом спирте, фон — 0,05 M $N(C_2H_5)_4J$. Кроме того, дифенилсульфон-3,3'-дисульфокислота исследовалась и в водном растворе. Особые опыты были поставлены для выяснения влияния pH: в качестве буферной системы применялась комбинация $H_3BO_3 + N(C_2H_5)_4OH$.

На полярограммах обоих сульфонов наблюдается одна хорошо выраженная волна (см. рис. 1), высота которой, как это видно из табл. 1, в пределах точности измерений пропорциональна концентрации (i_d — диффузионный ток, c — концентрация).

Для установления числа электронов n , участвующих в электродной реакции, мы провели в тех же условиях (фон — 0,05 М N(C₂H₅)₄OH, растворитель — 50% спирт) восстановление бензофенона (C₆H₅)₂CO: последний был выбран потому, что по строению и величине молекулы он сходен с дифенилсульфоном. Предполагая, что коэффициенты диффузии сравнимых веществ не очень отличаются и беря одинаковые концентрации их, получаем на основании уравнения Ильковича $\frac{i'_d}{i''_d} \approx \frac{n'}{n''}$, где один

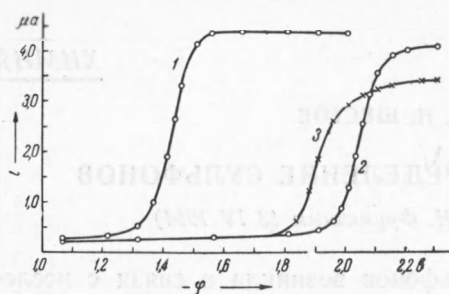
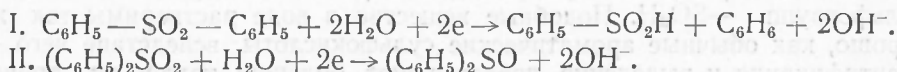


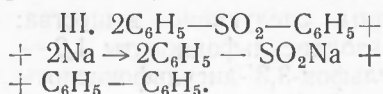
Рис. 1. Полярограммные кривые (на визуальном полярографе). 1 — 0,001 М бензофенон; 2 — 0,001 М дифенилсульфон; 3 — 0,001 М дифенилсульфон-3,3'-дисульфокислота. Фон 0,05 М N(C₂H₅)₄J, растворитель 50% спирт

и два штриха относятся к сульфону и к бензофенону, соответственно. Из опыта при $c = 0,001$ М и 25°, было найдено $i'_d = 3,60$ мкА, $i''_d = 3,94$ мкА. Отсюда, так как известно, что $n'' = 2$, то и $n' = 2$.

Условию $n = 2$ удовлетворяют две совершенно различные реакции:



До проведения специального исследования нет достаточных оснований для выбора между этими двумя возможностями. Более вероятна реакция I, ибо при химическом восстановлении (металлический натрий в кипящем ксилоле) происходит превращение (2)



Сходство реакций I и III очевидно. Надо еще отметить, что при химическом восстановлении сульфона образование сульфоксида (реакция II) никем не наблюдалось (3).

Волна простого сульфона удовлетворительно изображается уравнением

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{2,303 RT}{\alpha F} \log_{10} \frac{i}{i_d - i} \quad (1)$$

при $\alpha = 0,84$.

Как упоминалось, с дифенилсульфон-дисульфокислотой были проведены опыты в серии буферных растворов. При этом оказалось, что получить волну восстановления сульфона, отделенную от волны фона, возможно только при $\text{pH} \geq 8$, так как в более кислой области первая перекрывается волной выделения водорода. В обследованной области pH (8—11) $\varphi_{1/2}$ оказалось практически постоянным. Это, а также малое значение α , доказывают необратимость электродной реакции.

В табл. 2 приведены основные данные, характеризующие восстановление двух изученных сульфонов. Потенциалы полувольты $\varphi_{1/2}$ исправлены на омическое падение напряжения. Коэффициенты диффузии D рассчитаны по уравнению Ильковича. Входящие в расчет

Таблица 1

	Растворитель	Конц. c в ммоль/л	i_d , мкА	i_d/c
Дифенилсульфон	50% спирт	1,0	3,60	3,60
		2,0	6,76	3,38
Дифенилсульфон- дисульфокислота	" "	1,0	3,10	3,10
		2,0	6,23	3,12
		0,5	2,37	4,74
" "	Вода	1,0	4,61	4,61

характеристики капилляра были $m = 2,01$ мг/сек; $t = 0,86$ сек. (при потенциале предельного диффузионного тока).

Т а б л и ц а 2

	В водном растворе			В 50% спиртовом растворе		
	$-\varphi_{1/2}^*$ в	i_d/c , мкА/ммол/л	$D_{25^\circ \cdot 10^5}$, см ² ·сек ⁻¹	$-\varphi_{1/2}^*$ в	i_d/c , мкА/ммол/л	$D_{25^\circ \cdot 10^5}$, см ² ·сек ⁻¹
I. $(C_6H_5)_2SO_2 \dots \dots \dots$	—	—	—	2,06	3,60	0,31
II. $(C_6H_4SO_3H)_2SO_2 \dots \dots \dots$	1,81	4,61	0,60	1,92	3,11	0,27

Наличие в II электроотрицательных сульфогрупп несколько облегчает восстановление группы $>SO_2$ вследствие уменьшения электронной плотности вблизи нее; это влияние сравнительно невелико, так как свободные заряды оказывают противоположное действие.

Большое различие значений D в воде и в 50% спирте следует отнести на счет различия вязкостей.

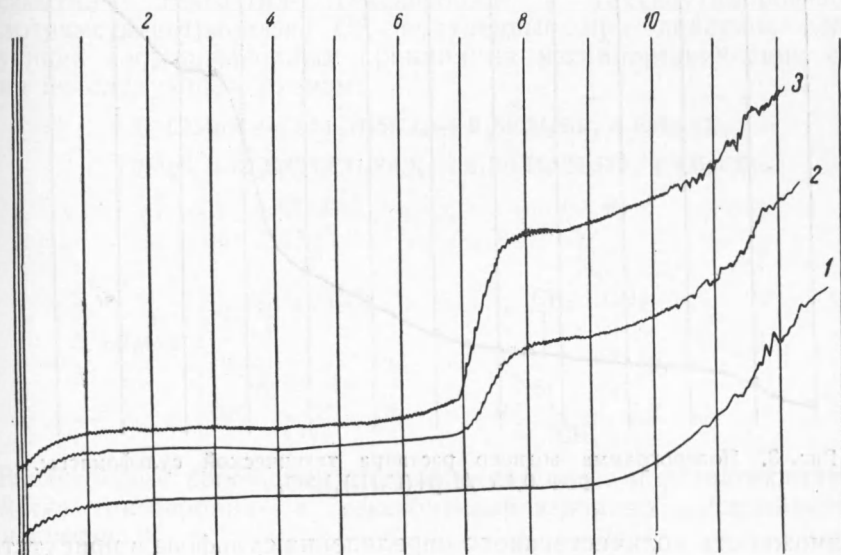


Рис. 2. Поляризационные кривые водного 0,004 М раствора 1,3-бензолдисульфокислоты с добавкой дифенилсульфон-3,3'-дисульфокислоты: 1—0; 2—0,0005 М; 3—0,001 М. Фон 0,05 М $N(C_2H_5)_4J$, подщелочено $N(C_2H_5)_4OH$

Для обоснования возможности полярографического определения растворимых сульфонов в сульфурационных массах требовалось еще выяснить поведение сульфокислот бензола, не содержащих группы $>SO_2$. Для этой цели в первую очередь была взята 1,3-бензолдисульфокислота, которая находится к исследованной дифенилсульфон-3,3'-дисульфокислоте в том же отношении, как бензолмоносульфокислота к дифенилсульфону. Оказалось, что названная дисульфокислота не дает волны, отличной от волны фона (см. рис. 2). Так же обстоит дело с бензолмоносульфокислотой; 1- и 2-нафталинсульфокислоты дают только характерную волну восстановления нафталинового ядра, $\varphi_{1/2} = -2,48$ в.

Все эти наблюдения не находятся в противоречии с результатами электролиза сульфокислот в большом масштабе. В последнем случае, правда, удастся провести почти полное отщепление сульфогруппы в положении 1, частичное в положении 2 и даже (с малым выходом)

в бензольном ядре, но только при большой плотности тока и с одновременным сильным выделением водорода (3). Очевидно, восстановление происходит в области весьма отрицательных потенциалов, недосяжимой в условиях полярографического эксперимента.

Уместно привести соображения, объясняющие различное отношение веществ $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \text{SO}_2$ и RSO_3H к восстановлению. Напрашивается сопоставление с аналогичным различием между нитросоединениями $\text{R}-\text{NO}_2$ и азотной кислотой NO_3H : у первых (в щелочной среде) — $\varphi_{1/2} = 0,8-0,9$ в, у второй — $\varphi_{1/2} = 2,1$ в. Естественно предположить, что в обоих случаях восстановление кислоты затруднено из-за ионизации, так как свободный отрицательный заряд должен отталкивать электроны.

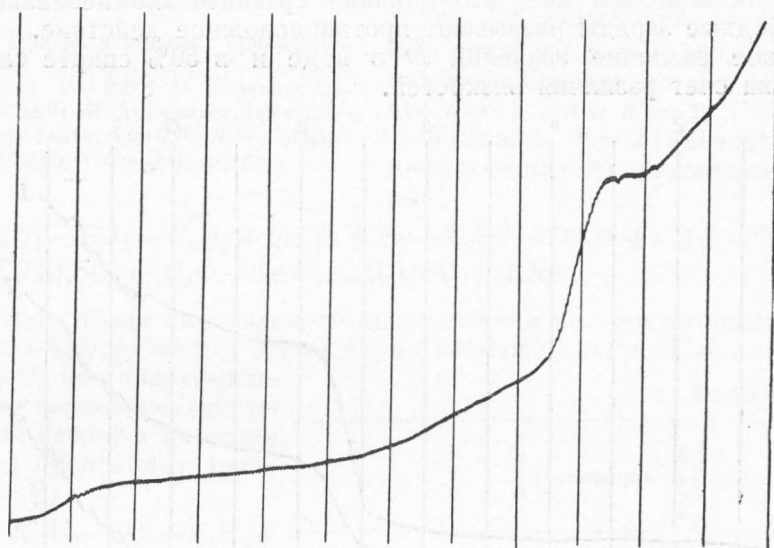


Рис. 3. Поларограмма водного раствора технической сульфомассы.
Фон $0,15 \text{ M } [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{SO}_4$

Возможность количественного определения сульфона в присутствии избытка сульфокислоты иллюстрируется поляризационными кривыми $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ водного раствора $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$, содержащего $(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_2\text{SO}_2$ в концентрациях 0; $0,5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (см. рис. 2). Расчет показывает, что значения $\varphi_{1/2}$ и i_d/c для сульфона точно такие же, как в отсутствие бензодисульфокислоты.

На рис. 3 представлена поларограмма технической сульфомассы — продукта сульфирования толуола. И в этом случае обнаруживается отчетливая волна сульфона с $\varphi_{1/2}$ около — 2,1 в.

Экстраполируя предыдущие данные, можно заключить, что полярографический анализ является общим методом определения функциональной группы $>\text{SO}_2$, причем наличие групп $-\text{SO}_3\text{H}$ этому не мешает.

Государственный научно-исследовательский
институт органических полупродуктов и красителей
им. К. Е. Ворошилова

Поступило
24 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. С. Левин, З. И. Фодиман, Тр. Ком. по аналит. хим., 4, 42 (1952).
- ² D. T. Gibson, J. prakt. Chem., 142, 218 (1935).
- ³ Ч. М. Сьютер, Химия органических соединений серы, ч. III, 1951, стр. 121.