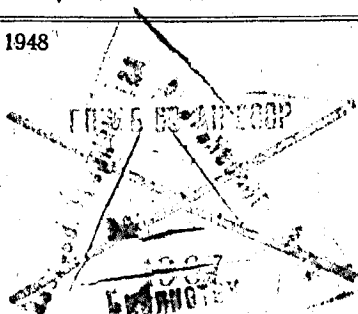




## О ДИОКСАНАТЕ ПИРОСЕРНОЙ КИСЛОТЫ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ДИОКСАН — ПИРОСЕРНАЯ КИСЛОТА

Я. Ф. Меженный

Кафедра химии Киевского сельскохозяйственного института

### Вступление

Молекулы диоксана взаимодействуют со многими неорганическими молекулами, образуя комплексные соединения. Так, А. Фаворский [1] установил, что диоксан соединяется с серной и пикриновой кислотами, а также с бромом. Н. Рейнбольт, А. Луикен и Г. Шмитман [2] получили диоксанаты галогенидов многих одно- и двухвалентных металлов.

Мной получено комплексное соединение диоксана с бромистым алюминием состава  $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  [3].

В этой работе исследовано взаимодействие диоксана с пироксерной кислотой методом термического анализа.

### Исходные вещества и метод

Диоксан готовили, как и раньше [4].

Пироксерная кислота имела т. пл.  $34^\circ$ . Хранились указанные вещества в запаянных стеклянных пробирках. Метод термического анализа обычный с применением криоскопической установки и набора нормальных термометров чувствительностью  $\pm 0.1^\circ$ . Охлаждающей средой служила вода, температура которой всегда держалась на  $2-3^\circ$  ниже температуры кристаллизации данной системы.

В отдельных случаях применяли лед — вода — соль.

Мешалка платиновая, ручная. Для предохранения от попадания в систему влаги мимо мешалки пропускали ток сухого воздуха, как и в прежних криоскопических исследованиях [5].

### Результаты исследования

Для построения кривой температура плавления — состав фиксировались только верхние точки, т. е. точки кристаллизации растворителя в данном растворе.

Точка 1. Навеска пироксерной кислоты  $9.6510$  г, что составляет  $54.16 \cdot 10^{-3}$  г-м. Т. пл.  $+34^\circ$ .

Точка 2. К навеске пироксерной кислоты (точка 1) было прибавлено  $0.4233$  г диоксана, что составляет  $4.79 \cdot 10^{-3}$  г-м.

Состав системы: диоксана  $8.08\%$ ; пироксерной кислоты  $91.92\%$ ; система переохлаждается до  $-5^\circ$  и становится очень вязкой. Первая остановка с выпадением белых мелких кристаллов при  $+10.4^\circ$ . Плавление этих кристаллов (полное исчезновение в жидкости) происходит при температуре  $20-21^\circ$ .

Точка 3. Диоксана прибавлено (всего)  $0.8117 \text{ г}$ , т. е.  $9.2 \cdot 10^{-3} \text{ г-м}$ . Система состоит из  $14.49\%$  диоксана и  $85.51\%$  пироксерной кислоты. Охлаждение до  $-7^\circ$  не вызывает кристаллизации. Система сиропобразная, очень вязкая.

Точка 4. Состав системы: диоксана  $23.75\%$ , пироксерной кислоты  $76.25\%$ . Система при комнатной температуре очень вязкая, по консистенции напоминает густой пчелиный мед. Переохлаждение до  $-5^\circ$ , потом началась кристаллизация и подъем температуры с наивысшей точкой  $-0.9^\circ$ . Плавление полученных кристаллов в вязкой жидкости происходит при  $+16.6^\circ$ .

Точка 5. Состав системы: диоксана  $29.50\%$ , пироксерной кислоты  $70.50\%$ . На кривой охлаждения было получено переохлаждение до  $-5.2^\circ$ ; при этом началась кристаллизация и подъем температуры продолжался до  $+9.7^\circ$ . Исчезновение полученных кристаллов в жидкости при нагревании происходит при  $17.6-19.2^\circ$ . Второй раз получена температура кристаллизации  $18.22^\circ$ . Повторное плавление дало точку  $19.9^\circ$ .

Точка 6. Состав системы диоксана  $40.60\%$ , пироксерной кислоты  $59.4\%$ . Появление первых кристаллов при охлаждении: I  $12.5^\circ$ ; II  $11.1^\circ$ . Плавление I  $24.0^\circ$ ; II  $24.1^\circ$ .

Точка 7. Диоксана  $54.16 \cdot 10^{-3} \text{ г-м}$ ; система состояла: диоксана  $56.2\%$  мол., пироксерной кислоты  $43.8\%$  мол. При охлаждении жидкости система начала кристаллизироваться при температуре  $58^\circ$ . Температура плавления полученных кристаллов  $64.5^\circ$ .

Точка 8. Диоксана  $83.78 \cdot 10^{-3} \text{ г-м}$ , пироксерной кислоты  $54.16 \cdot 10^{-3} \text{ г-м}$ . Состав системы (в мол.  $\%$ ) был: диоксана  $60.63$ , пироксерной кислоты  $39.37$ . Т. пл. I  $70^\circ$ , II  $68^\circ$ ; среднее  $69^\circ$ ; III  $69^\circ$ .

Точка 9. Диоксана  $100.56 \cdot 10^{-3} \text{ г-м}$ , пироксерной кислоты  $54.16 \cdot 10^{-3} \text{ г-м}$ . Состав системы (в мол.  $\%$ ): диоксана  $64.98$ , пироксерной кислоты  $35.02$ . При охлаждении жидкости переохлаждение достигло  $+71.5^\circ$ , потом начали выпадать кристаллы, и температура достигла  $74^\circ$ . Повторение дало  $75.2^\circ$ .

Точка 10. Состав системы (в мол.  $\%$ ): диоксана  $67.85$ , пироксерной кислоты  $32.15$ . При охлаждении кристаллизация начинается при  $79.1^\circ$ .

Точка 11. Диоксана  $54.42 \cdot 10^{-3} \text{ г-м}$ , пироксерной кислоты нет. Чистый диоксан дал точку кристаллизации  $11.78^\circ$ .

Точка 12. Диоксана  $50.4 \cdot 10^{-3} \text{ г-м}$  и пироксерной кислоты  $0.6104 \text{ г}$ , что равно  $3.42 \cdot 10^{-3} \text{ г-м}$ . Состав системы (в мол.  $\%$ ): диоксана  $93.6$ , пироксерной кислоты  $6.4$ . При охлаждении этого раствора была получена температура кристаллизации  $7.0^\circ$ , повторение дало снова  $7.0^\circ$ .

Точка 13. Содержание диоксана  $84.59\%$  (мол.), пироксерной кислоты  $15.41\%$  (мол.); растворение пироксерной кислоты сопровождалось разогреванием системы. При охлаждении в системе началась кристаллизация при температуре  $27.5-28^\circ$ .

Точка 14. Содержание компонентов: диоксана  $75.42\%$ , пироксерной кислоты  $24.58\%$ ; температура кристаллизации  $49^\circ$ .

Точка 15. Диоксана  $70.0\%$ , пироксерной кислоты  $29.93\%$ ; температура кристаллизации  $59.8-60^\circ$ .

Точка 16. Диоксана  $69.01\%$ , пироксерной кислоты  $30.99\%$ ; температура кристаллизации  $76^\circ$ .

Точка 17. Диоксана  $66.42\%$ , пироксерной кислоты  $33.58\%$ ; температура кристаллизации  $78^\circ$ .

Точка 18. Диоксана  $55.49\%$ , пироксерной кислоты  $44.51\%$ ; температура кристаллизации  $68^\circ$ .

Если свести все эти точки, то получим таблицу, приведенную на следующей стр.

Построенная на основании этих данных диаграмма состав—температура плавления имеет следующий вид (рисунок на стр. 2040).

## Термический анализ системы диоксан—пироксерная кислота

| №№ | Состав системы                                    |                                                   |                          |                                  | Температура кристаллизации при охлаждении системы (в °)                            | Температура исчезновения кристаллизации в жидкости при нагревании (в °) |  |
|----|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--|
|    | г-м $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ( $\eta_2$ ) | г-м $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ ( $\eta_1$ ) | процент                  |                                  |                                                                                    |                                                                         |  |
|    |                                                   |                                                   | диоксана                 | $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ |                                                                                    |                                                                         |  |
| 1  | 54.16 · 10 <sup>-3</sup>                          | 0.00                                              | 000                      | 100                              | 34                                                                                 | 34                                                                      |  |
| 2  |                                                   | 4.79 · 10 <sup>-3</sup>                           | 8.08                     | 91.92                            | 10.4                                                                               | 20—21                                                                   |  |
| 3  |                                                   | 9.2 · 10 <sup>-3</sup>                            | 14.49                    | 85.51                            | Система сиропобразная, очень вязкая, не кристаллизуется при переохлаждении до — 5° |                                                                         |  |
| 4  |                                                   | 15.68 · 10 <sup>-3</sup>                          | 23.75                    | 76.75                            |                                                                                    |                                                                         |  |
| 5  |                                                   | 22.52 · 10 <sup>-3</sup>                          | 29.50                    | 70.50                            | 9.7; 18.22                                                                         | 16.6                                                                    |  |
| 6  |                                                   | 37.2 · 10 <sup>-3</sup>                           | 40.60                    | 59.40                            | 12.5                                                                               | 19.9                                                                    |  |
| 7  |                                                   | 54.16 · 10 <sup>-3</sup>                          | 56.2                     | 43.8                             | 58                                                                                 | 24                                                                      |  |
| 8  |                                                   | 83.78 · 10 <sup>-3</sup>                          | 60.63                    | 39.37                            | 74.2; 75.2                                                                         | 64.5; 64.0                                                              |  |
| 9  |                                                   | 100.56 · 10 <sup>-3</sup>                         | 64.98                    | 35.02                            |                                                                                    | 69; 70                                                                  |  |
| 10 |                                                   | 114.42 · 10 <sup>-3</sup>                         | 67.85                    | 32.15                            | 79.1                                                                               |                                                                         |  |
| 11 |                                                   | 0.00                                              | 100                      | 0.00                             | 11.78                                                                              |                                                                         |  |
| 12 |                                                   | 3.42 · 10 <sup>-3</sup>                           | 50.42 · 10 <sup>-3</sup> | 93.6                             | 6.4                                                                                | 7.0                                                                     |  |
| 13 |                                                   | 9.2 · 10 <sup>-3</sup>                            |                          | 84.59                            | 15.41                                                                              | 27.0                                                                    |  |
| 14 |                                                   | 6.42 · 10 <sup>-3</sup>                           |                          | 75.42                            | 24.58                                                                              | 49.1                                                                    |  |
| 15 |                                                   | 21.52 · 10 <sup>-3</sup>                          |                          | 70.02                            | 29.98                                                                              | 59.9                                                                    |  |
| 16 |                                                   | 22.62 · 10 <sup>-3</sup>                          |                          | 69.01                            | 30.99                                                                              | 76                                                                      |  |
| 17 |                                                   | 25.18 · 10 <sup>-3</sup>                          |                          | 66.42                            | 33.58                                                                              | 78                                                                      |  |

Как видно из рисунка, прибавление первых порций пироксерной кислоты к диоксану вызывает понижение температуры замерзания его растворов.

После перехода за эвтектическую точку температура кристаллизации резко возрастает, достигая наивысшего значения  $79^\circ$  при содержании в системе  $2/3$  (мол.) диоксана и  $1/3$  пироксерной кислоты. Дальнейшее увеличение содержания пироксерной кислоты снова приводит к быстрому падению температуры кристаллизации. Пройдя через вторую эвтектику, температура кристаллизации снова возрастает, доходя до точки плавления чистой пироксерной кислоты.

Нужно отметить, что системы с большим содержанием пироксерной кислоты (примерно от 40% и больше) становятся очень вязкими, склонными к значительному переохлаждению. В связи с указанными точки этого интервала, нанесенные на диаграмме, имеют только приблизительный характер, что отмечено пунктирной линией.

## Обсуждение результатов

Изложенные результаты и рисунок, построенный на основании этих данных, довольно ясно свидетельствуют о наличии химического взаимодействия между диоксаном и пироксерной кислотой.

На участке I (см. рисунок) мы имеем раствор комплексного соединения диоксана с пироксерной кислотой, в диоксане, как растворителе.

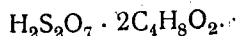
Участок II. Тут растворителем является комплексное соединение, а растворенным веществом диоксан.

Участок III представляет растворы пиросерной кислоты в комплексном соединении.

Участок IV относится к растворам комплексного соединения в пиросерной кислоте.

Перпендикуляр, опущенный из эвтектической точки на ось абсцисс, пересекает ее в точке, соответствующей  $\frac{2}{3}$  диоксановых и  $\frac{1}{3}$  пиросерноокислотных молекул.

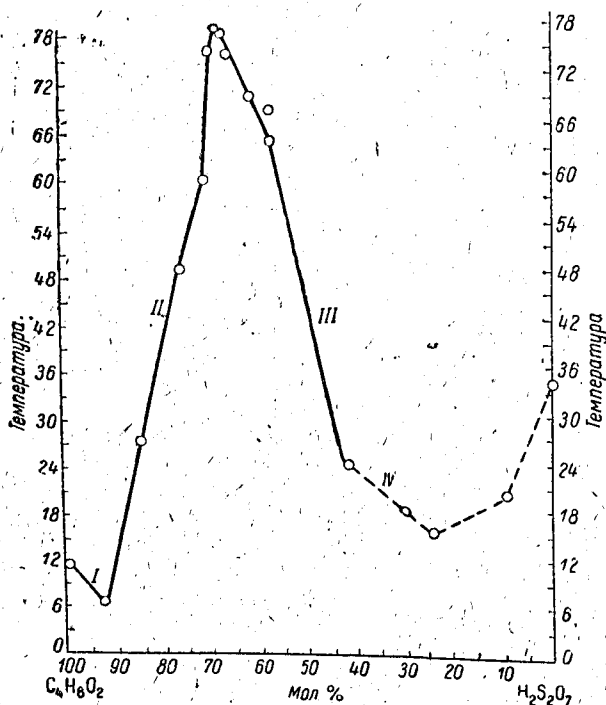
На основании этого можно сделать определенный вывод о количестве молекул компонентов, образующих молекулу диоксана. Ее состав можно, очевидно, выразить брутто формулой:



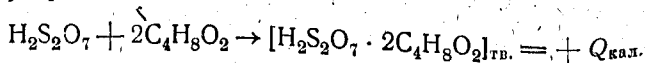
Любопытно, что диоксана бромистого алюминия в составе комплексной молекулы содержит тоже две молекулы диоксана.

Как видно из данных работы и рисунка, точка плавления описанного здесь диоксана пиросерной кислоты лежит выше, чем в два раза, от точки плавления пиросерной кислоты и больше, чем в 6 раз, против точки плавления второго компонента — диоксана.

Молекулярный вес полученного диоксана выразится величиной 354. При комнатной температуре — это белое, кристаллическое соединение; при плавлении его замечается некоторое потем-



нение, связанное, очевидно, с частичным обугливанием молекул диоксана, входящих в комплекс. То, что точка плавления комплекса лежит значительно выше точек плавления компонентов, свидетельствует о значительном выделении тепла при реакции:



Качественные наблюдения подтверждают этот вывод. Смешение диоксана с пиросерной кислотой сопровождается значительным разогреванием системы.

В очередной работе будет дана количественная характеристика теплоты образования описанного диоксана на основании калориметрических измерений, к которым автор приступил.

### Выводы

1. Методом термического анализа изучено взаимодействие диоксана с пиросерной кислотой.
2. Построена диаграмма состав — температура плавления этой системы.
3. В связи с тем, что на этой диаграмме имеются две эвтектики и одна

дистектика, сделан вывод о наличии химизма между диоксаном и пиросерной кислотой.

4. На основании положения дистектической точки на диаграмме состав—температура плавления установлен состав диоксаната пиросерной кислоты, который выражается следующей брутто формулой:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .

5. Установлена точка плавления комплекса  $79.1^\circ$ .

6. Описанный диоксанат пиросерной кислоты гигроскопичен и на воздухе постепенно распыляется. Он растворяется в воде, однако, значительно спокойнее, чем пиросерная кислота.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Фаворский, ЖРХО, 38, 741 (1906). — [2] Н. Reinboldt, A. Luypen и. H. Schmitmann, J. pr. Ch., 148 (1937); 149 (1937). — [3] Я. Меженный, ЖОХ, 16, 447 (1946). — [4] Я. Меженный, ЖОХ, 11, 1187 (1941). — [5] Я. Меженный, П. Туров, Зап. Н.-д. инст. химии АН УССР, 5, 1, 85 (1938). — [6] Я. Меженный, Зап. Н.-д. инст. химии АН УССР, 7, 363 (1940).

Поступило в Редакцию  
20 января 1947 г.