

КРИОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ СЕРНОГО
АНГИДРИДА В ДИОКСАНЕ*Я. Ф. Меженный и студ. Е. А. Мартыненко*

Кафедра химии Киевского сельскохозяйственного института

Вступление

Аншютц и Брокер [1] изучали состояние многих органических соединений в диоксане с целью определения его криоскопической постоянной. В исследовании указанных авторов было обнаружено отклонение от законов Рауля и Вант-Гоффа, подобное сильным электролитам в воде.

В одном из предыдущих сообщений [2] была доказана ошибочность выводов Аншютца и Брокера. В данном исследовании было изучено поведение серного ангидрида, растворенного в диоксане методом криоскопии, с целью установления его молекулярного веса в этом растворителе.

Известно, что, например, в воде серный ангидрид, вступая во взаимодействие с ней, образует комплекс $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$, являющийся сильным электролитом. Как показали еще неопубликованные исследования нашей лаборатории, комплексообразование наблюдается и в системе серный ангидрид — диоксан. В то же время, согласно нашим измерениям, эти растворы совершенно токопроводящи. Поэтому представляло значительный интерес изучить растворы SO_3 в диоксане методом криоскопии с целью определения величины растворенных частиц и обнаружения явлений диссоциации или ассоциации молекул SO_3 .

Исходные вещества и метод

Приготовление и очистка диоксана, как и раньше [3]. Серный ангидрид готовили из пиросерной кислоты. Очищали многократной перегонкой с изоляцией от влаги воздуха. Препарат последний раз гнали в длинную гофрированную стеклянную трубку и, переплавляя в переохватах, получали запаянные ампулки серного ангидрида. Этот метод имеет преимущества перед приемом в оттянутые пробирки, так как бесценность приемника гарантирует отсутствие влаги.

Метод криоскопический, обычный, описанный в предыдущем сообщении [2]. Криоскопическая постоянная диоксана принята в согласии с литературными данными [4] равной 4.83.

Результаты исследования и их обсуждение

Было произведено 4 серии измерений с различными навесками растворителя. Данные этих измерений можно видеть в нижеприведенной таблице. Как видно из этой таблицы экспериментально найденный молекулярный вес колебался в зависимости от концентрации и других факторов в пределах

150—173°, дав среднее значение молекулярного веса, близкое к удвоенному теоретическому.

На основании данных о молекулярном весе SO_3 в диоксane подсчитан коэффициент ассоциации его молекул (x). Как видно из таблицы, среднее значение коэффициента ассоциации равно 2.00.

Молекулярный вес серного ангидрида

$$K = 4.83 \quad M_{\text{SO}_3} = 80.07$$

Серия	№	Навеска диоксана G (в г)	Растворено серного ангидрида g (в г)	Температура кристаллизации по термометру Бекмана	Δt	$M_{\text{эксп.}} = 4.83 \frac{1000g}{\Delta t G}$	$x = \frac{M_{\text{эксп.}}}{M_{\text{теор.}}}$	x среднее
I	1	9.7430	0.00	4.87	0	—	—	—
	2		0.0068	4.85	0.02	168.8	2.1	2.09
	3		3.3790	3.79	1.08	173.9	2.17	
	4		0.6298	2.94	1.93	161.8	2.01	
II	1	10.198	0.00	4.83	0	—	—	—
	2		0.3400	3.86	0.975	166.6	2.05	2.00
	3		0.8094	2.38	2.45	156.11	1.95	
	4		0.8702	2.18	2.36	159.8	—	
III	1	16.9824	0.000	4.83	—	—	—	1.95
	2		0.1664	4.32	0.29	163.8	2.04	
	3		0.4360	3.00	0.83	149.8	1.86	
IV	1	12.75	0.00	4.83	—	—	—	1.97
	2		0.2816	4.12	0.71	150.2	1.88	
	3		0.3316	4.07	0.76	166	2.06	
Среднее . . .								2.00

Можно с определенностью утверждать, что серный ангидрид, растворенный в диоксane в пределах концентраций $0-0.5 \frac{\text{г-м}}{1000 \text{ г}}$, образует в растворе не простые молекулы SO_3 , не ионы (как в воде), а полимеризованные молекулы S_2O_6 . Как показывают еще неопубликованные исследования нашей лаборатории по термическому анализу SO_3 в диоксane, эти молекулы соединены в кристаллосольватные комплексные молекулы с диоксаном. Состав этих комплексных молекул, очевидно, может быть выражен общей формулой $\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Точка плавления этого соединения лежит значительно выше таковой как для чистого диоксана, так и для SO_3 .

Выводы

1. Методом криоскопии были исследованы растворы серного ангидрида в диоксane.

2. Как показали измерения экспериментально найденный молекулярный вес в зависимости от концентрации колеблется около числа — 160. В то же время молекулярный вес SO_3 равен 80.07.

3. На основании указанного сделан вывод, что молекулы SO_3 , растворенного в диоксане, полимеризованы до S_2O_6 .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Anschütz и Brocker, Ber., 59, 2844 (1926). — [2] Я. Ф. Меженный, ЖОХ, 11, 1187 (1941). — [3] Я. Ф. Меженный, ЖОХ, 16, 447 (1946). — [4] K. Hess и H. Frahm, Ber., 71, 2627 (1938).

Поступило в Редакцию
23 марта 1947 г.
