

Монохлорид серы, дихлорид серы и хлористый тионил – иллюстрированное практическое руководство

len1



Цель работы

В статье описан трехстадийный процесс получения тионилхлорида SOCl_2 . Достигнут выход 62% по SO_3 . Продукт имеет температуру кипения ($t_{\text{кип.}}$) 76-78 °С, которая практически соответствует чистому SOCl_2 . Тем не менее, он содержит небольшую примесь хлоридов серы, что было установлено по ИК спектрам. Тионилхлорид образуется на заключительной стадии синтеза в результате окисления хлоридов серы с помощью SO_3 (который при этом восстанавливается до SO_2). Данной стадии предшествует получение монохлорида серы S_2Cl_2 (98% выход) и дихлорида серы SCl_2 (количественный выход), которые не были выделены в индивидуальном состоянии (т.к. это не требуется для синтеза целевого продукта и не влияет на его выход и чистоту).

Тионилхлорид представляет собой хлорангидрид сернистой кислоты. Он применяется для замещения ОН групп в органических соединениях, например, спиртах или карбоновых кислотах, для которых реакция с HCl не происходит по причине нестабильности промежуточного карбкатиона:

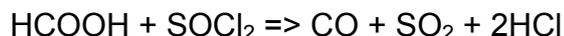


В результате этих реакций образуются хлорпроизводные и хлорангидриды карбоновых кислот, соответственно. Равновесие реакций сдвигается влево благодаря выделению газа. Тионилхлорид имеет существенное преимущество перед другим распространенным хлорирующим реагентом - PCl_3 , поскольку в первом случае кроме целевого продукта реакции образуются только газообразные вещества.

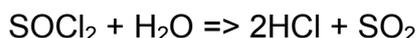
Хлорангидриды карбоновых кислот имеют низкие температуры кипения, которые близки к 77°С – точке кипения SOCl_2 , следовательно, данные вещества не могут быть отделены фракционной перегонкой. Существует, однако, другая возможность



отделения остаточных количеств хлористого тионила - путем разрушения последнего с использованием реакции (2):



Тионилхлорид имеет довольно высокую обезвоживающую способность [R = H в уравнении (1)]:



Это свойство может быть использовано для отщепления воды от третичных спиртов.

SOCl_2 может быть использован для прямого получения ангидридов из карбоновых кислот – без промежуточного выделения галогенангидридов:



Данная реакция сильно экзотермична и протекает легче, чем двухстадийный процесс через хлорангидрид и безводную соль.

Хлориды серы также находят полезное применение. S_2Cl_2 может быть использован для получения хлорангидридов:



и ангидридов кислот:

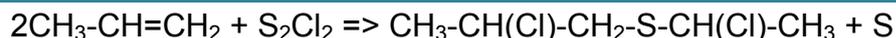


а также ароматических моно- и дисульфидов:

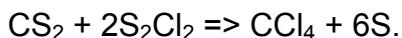


S_2Cl_2 дают продукты конденсации с фенолами (хорошая демонстрация опыта была проведена Klute. <http://www.sciencemadness.org/talk/viewthread.php?tid=10365>)

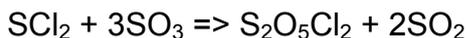
Реакция с олефинами дает продукты присоединения, которые являются хлорпроизводными органических сульфидов. Эту реакцию не следует проводить в любительских условиях, поскольку она приводит к образованию высокотоксичных продуктов (например, иприта). В частности, в случае пропилена уравнение реакции имеет вид:



Реакция S_2Cl_2 и сероуглерода ведет к образованию тетрахлорида углерода.



При взаимодействии дихлорида SCl_2 с избытком SO_3 образуется ангидрид хлорсульфоновой кислоты:



Последняя реакция имеет прямое значение для нашего эксперимента, поскольку его целью является получение SOCl_2 , следовательно, необходимо минимизировать выход $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (т кип. 148°C) - путем использования избытка SCl_2 .

Основные результаты

- Достигнут 62% выход (в пересчете SO_3) технического SOCl_2 .
- Полученный сырой SOCl_2 имеет т кип. $76\text{-}78^\circ\text{C}$, однако его ИК спектр (а также светло-желтый цвет продукта) свидетельствуют о наличии примесей, которые не могут быть удалены перегонкой (см. теоретическую часть).
- Дихлорид серы S_2Cl_2 получали барботируя Cl_2 со скоростью 400 мл/мин через жидкую серу при $220\text{-}250^\circ\text{C}$. Выход продукта по сере составил 98% (как критерий окончания процесса использовали точку кипения - см. теоретическую часть).
- В результате синтеза в колбе и холодильнике не остается отложений твердой серы, от которых трудно чистить стекло.
- Пропускание Cl_2 в охлажденный S_2Cl_2 (если реакционную смесь не охлаждать, она нагреется до 40°C) со скоростью 400мл/мин приводит к достижению состава смеси, который соответствует стехиометрическому SCl_2 . При этом в отходящих газах хлор полностью отсутствовал. Хлорирование можно продолжить до 10% сверх этой стехиометрии - без появления хлора в отходящих газах.
- S_2Cl_2 и все органические сульфиды – очень ядовитые продукты с устойчивым, удушливым запахом. Хлорид серы растворяют латекс и пластмассы. При случайном попадании капли на перчатку через несколько секунд образовалось пятно из кашеобразной массы.
- Сырой SOCl_2 пахнет SO_2 и хлоридами серы, которые содержатся в нем в качестве загрязнений (как и в продажном техническом продукте).

**Система S / Cl₂**

Обычно считают, что сера не реагирует с хлором без нагревания. Это утверждение имеет под собой серьезно основание. Начало взаимодействия между элементами требует подвода энергии, которая необходима для преодоления активационного барьера. Если же сера взята в форме высокодисперсных частиц с повышенной реакционной способностью, то тепла от местного взаимодействия может вполне хватить для начала процесса, так как реакция является экзотермической:



На практике нет необходимости полагаться на самопроизвольное начало реакции – достаточно нагреть серу до 80-100°C, чтобы достигнуть полного поглощения хлора, который подается в колбу, объемом 250 мл со скоростью 400 мл/мин (расход 15% HCl – 1 капля за 2 сек).

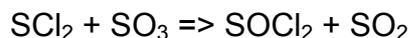
Не смотря на то, что реакция образования S₂Cl₂ экзотермическая, данное соединение довольно нестабильно и распадается на элементы уже при 300°C. Кроме того, сера и хлор прекрасно растворимы в жидком S₂Cl₂ (при этом раствор может иметь общий состав от S₅Cl₂ до S₂Cl₅). Понятно, что определить точные количества индивидуальных веществ, которые содержатся в этой смеси, затруднительно. Однако для многих процессов, (например, предстоящее взаимодействие с SO₃) это не требуется. Не вызывает сомнения, что большая часть серы и хлора находятся в системе в виде соединений, поскольку физические свойства смеси резко отличаются от свойств реагентов. Согласно принципу Ле Шателье, если часть хлоридов серы прореагирует с добавленным в систему SO₃, то это приведет к смещению равновесия $S + Cl_2 \rightleftharpoons SCl_x$ вправо, в результате чего несвязанная сера и хлор эквивалентны хлориду серы.

Для того чтобы получить возможность выделить индивидуальный S₂Cl₂ (как один из продуктов синтеза) температура реакции поддерживалась на уровне 220-240°C, что обеспечивало испарение S₂Cl₂ в момент образования. В результате образование дихлорида SCl₂ происходило в небольшой мере. Кроме того, все механические примеси, которые содержались в сере, остались в реакционной колбе.



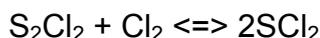
Окисление хлоридов серы с помощью SO₃

В наиболее простой форме уравнение реакции имеет вид:

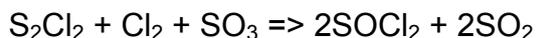
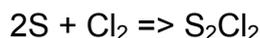


при этом сера из SCl₂ окисляется, а из SO₃ восстанавливается до S(IV).

Однако, SCl₂ еще менее устойчив, чем S₂Cl₂. Чистый дихлорид серы (т кип. 59°C) получают медленной отгонкой из PCl₃. Вещество разлагается в течение нескольких дней, в результате чего устанавливается равновесие:



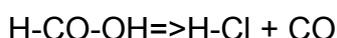
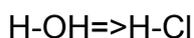
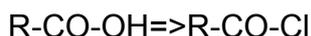
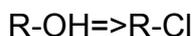
В случае монохлорида серы уравнения взаимодействия с SO₃ будут иметь вид:



Таким образом, не имеет принципиального значения какие именно вещества (S₂Cl₂+Cl₂ или SCl₂) непосредственно участвуют в реакции. Следовательно, выделение дихлорида серы из реакционной смеси не имеет смысла.

Реакции тионидхлорида

Одним из основных применений тионилхлорида является замещение гидроксильной группы на хлор в органической химии, особенно в случаях, когда применение HCl невозможно.

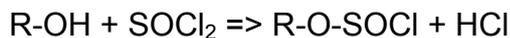


При использовании хлористого тионила образуются только газообразные побочные продукты, что является важным его преимуществом перед другими



хлорирующими реагентами - PCl_3 или S_2Cl_2 . Избыток SOCl_2 можно легко разрушить муравьиной кислотой, благодаря чему, очистка продукта хлорирования перегонкой не требуется.

Реакция хлорирования проходит через стадию образование промежуточного эфира:

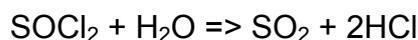


Этот интермедиат нестабилен и легко отщепляет SO_2 . Однако для некоторых радикалов R (особенно ароматических) эфир может быть выделен и охарактеризован как индивидуальное соединение.

Тионилхлорид также можно использовать для получения ангидридов. Процесс можно формально разделить на эндотермическую стадию дегидратации:



и реакцию тионилхлорида с водой (экзотермическая стадия)



суммарное уравнение:



Приведенные уравнения условны, но, с точки зрения термодинамики это не имеет значения – играет роль только начальное и конечное состояние системы (т.е. образуется ли вода на промежуточной стадии не существенно). Термодинамический подход позволяет нам определить необходимое, однако, не достаточное условие протекания реакции. Тем не менее, он полезен для сопоставления силы разных дегидрирующих агентов.

Например, для S_2Cl_2 реакция имеет вид:



данный процесс на 30 кДж/моль более выгоден, чем в случае SOCl_2 . Таким образом, с точки зрения термодинамики использование S_2Cl_2 более предпочтительно, однако образование коллоидной серы создает неудобства.



В качестве загрязнений сырой SOCl₂, может содержать исходные, промежуточные и побочные продукты синтеза:



Кроме того, тионилхлорид частично разлагается во время перегонки:



Газообразные SO₂ и Cl₂ хорошо растворимы в полученном продукте, однако, как и все газы, они значительно меньше растворимы в кипящей жидкости. Действительно, запах SO₂ ощутим только при нагреве с обратным холодильником. SO₃ имеет значительно более низкую т кип. (44°C), чем большинство других жидких продуктов, поэтому большая его часть улетает без конденсации (тяжелый белый туман появляется только на ранней стадии процесса). Образование тумана можно существенно уменьшить, используя избыток хлоридов серы. Т кип. SO₂Cl₂ (77°C) мало отличается от таковой для SOCl₂, в то же время, для SCl₂ т кип. = 59°C. Последний может быть удален добавлением серы - за счет образования монохлорида, который имеет более высокую температуру кипения и легко отделяется от SOCl₂ фракционной перегонкой. Однако в патенте США 3155457 указывается, что SCl₂ снова образуется из S₂Cl₂ в нижней части перегонной колонны:



в результате чего продукт загрязняется равновесной смесью S₂Cl₂/SCl₂. Был предложен метод отчистки (Vogel etc.) с использованием хинолина для нейтрализации кислот, и толуола или льняного масла, в которых хлориды серы хорошо растворимы.

Методика

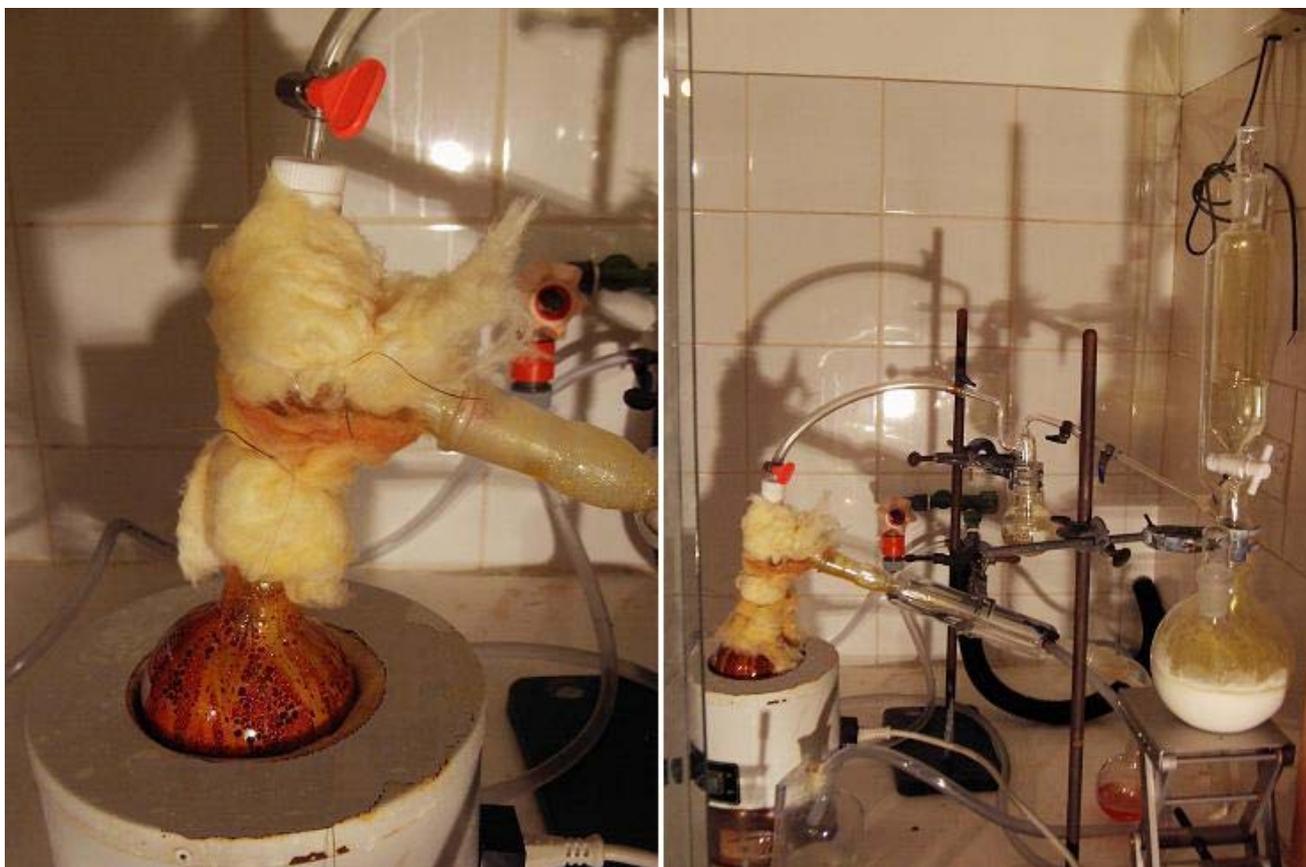
Все операции проводились под хорошей вытяжкой.

Стадия 1 – получение S₂Cl₂ из элементов.

Метод заимствован из Schlessiner G.G. "Inorganic Laboratory Preparations", поскольку он выглядит более предпочтительным, чем методика Брауэра.



100 гр. технической серы (купленной в магазине для садоводов) поместили в колбу на 250 мл. В колбу направили ток сухого хлора (около 5 пузырьков в сек) из прибора для получения газов (подача 15% HCl - 1 капля в 2 сек, литровая колба). Хлор был осушен путем пропускания через трубку, заполненную CaCl₂ и последующим барботажем через конц. H₂SO₄. Последняя операция не создает дополнительных проблем, поскольку загрязнение газа брызгами H₂SO₄ не имеет существенного значения (продукт все равно будет обработан SO₃). После водяного холодильника отходящие газы проходят через раствор NaOH. После того, как сера расплавилась, трубку для подачи Cl₂ опустили почти до дна колбы (в противном случае Cl₂ не будет подаваться ниже поверхности жидкой серы – как только часть продукта испарится). Стенки колбы скоро покрылись желтыми, а позже – красными каплями (см. рисунок).



После некоторого периода задержки (когда весь полученный S₂Cl₂ растворялся в расплаве серы), в приемник начинают стекать капли желтой (или оранжевой) жидкости – со скоростью 1 капля в 2 сек. С помощью регулятора температура колбы поддерживалась на уровне 220°C (контроль ИК термометром). Проба с использованием конц. раствора NaCl показала, что хлор на выходе из реактора отсутствовал. После того, как добавили около 400 мл HCl (90 мин), колба-реактор была пуста (если не считать небольшого количества сажи). Колба-приемник наполовину



наполнилась оранжевым раствором. Как только образование дистиллята прекратилось, жидкость в приемнике стала краснеть возле поверхности - в результате образования SCl_2 (см. рисунок).



Поток хлора был остановлен, приемник взвешен. Масса продукта составляла 208 гр, что соответствует выходу 98% в пересчете на израсходованную серу.





Практически весь полученный хлор поглотился в системе. Часть его растворилась в S_2Cl_2 , что обеспечило существенное увеличение веса продукта.

Стадия 2. Удаление Cl_2 и образование S_2Cl_2 .

S_2Cl_2 имеет высокую плотность (около 1.7), таким образом, 71.9 гр продукта, полученного на стадии 1 поместили в колбу на 100 мл, колбу опустили в пустую кастрюлю, в которую можно налить охлаждающую воду (это позволяет увеличить растворимость Cl_2 - аналогично другим газам). В колбу добавили небольшое количество (< 100 мг) железной шерсти (или стружки). Выход из колбы был защищен от атмосферной влаги трубкой с $CaCl_2$. Через жидкость пропустили поток хлора (со скоростью 4-5 пузырьков/сек). Хлор предварительно осушили с помощью H_2SO_4 .



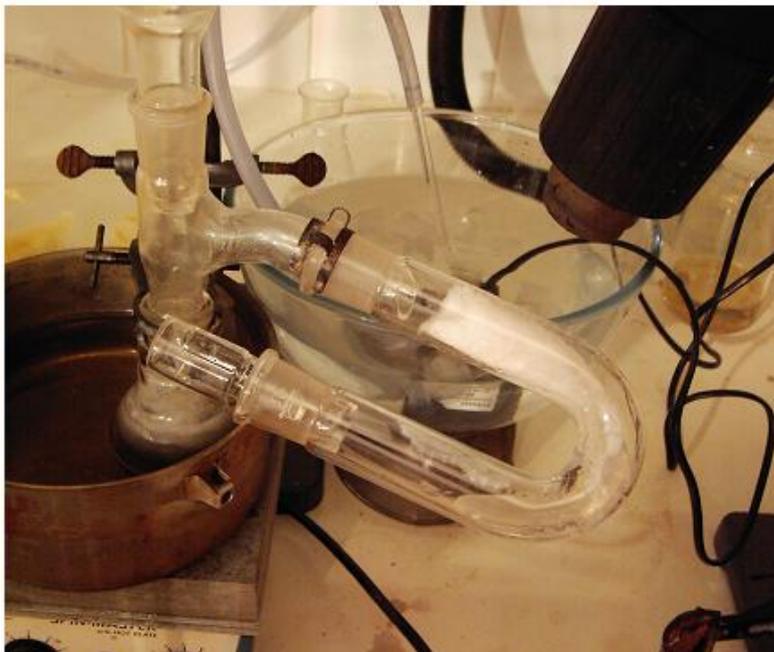
Жидкость сразу же начала краснеть – в конце процесса она стала почти черной (тонкий слой продукта все равно выглядел красным). В это время на выходе из системы поток газа полностью отсутствовал, хотя на поверхности жидкости наблюдались небольшие возмущения. Когда содержимое нагрелось до $36^\circ C$, в



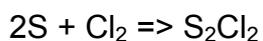
кастрюлю добавили воду, что позволило охладить колбу до 20°C. На данной стадии поверхность смеси оставалась абсолютно спокойной, не смотря на интенсивное образование пузырей в осушительной склянке с H₂SO₄. Некоторые возмущения поверхности хлоридов серы начались тогда, когда прирост массы колбы соответствовал стехиометрии SCl₂ – этот признак, видимо, можно использовать для того, чтобы определить момент, в который следует прекратить подачу хлора. Некоторое количество красных капель SCl₂ конденсировались в верхней части колбы. Это наглядно демонстрирует, что SCl₂ (в отличие от S₂Cl₂) имеет низкую t кип. и легко уносится потоком Cl₂. На данной стадии вес продукта увеличился до 109.8 гр, следовательно, масса поглощенного Cl₂ равна 37.9 гр. Состав раствора соответствовал формуле SCl_{2.002}. Железную шерсть извлекли из колбы, она практически не прокорродировала – не считая того, что поверхность стала блестяще-черной.

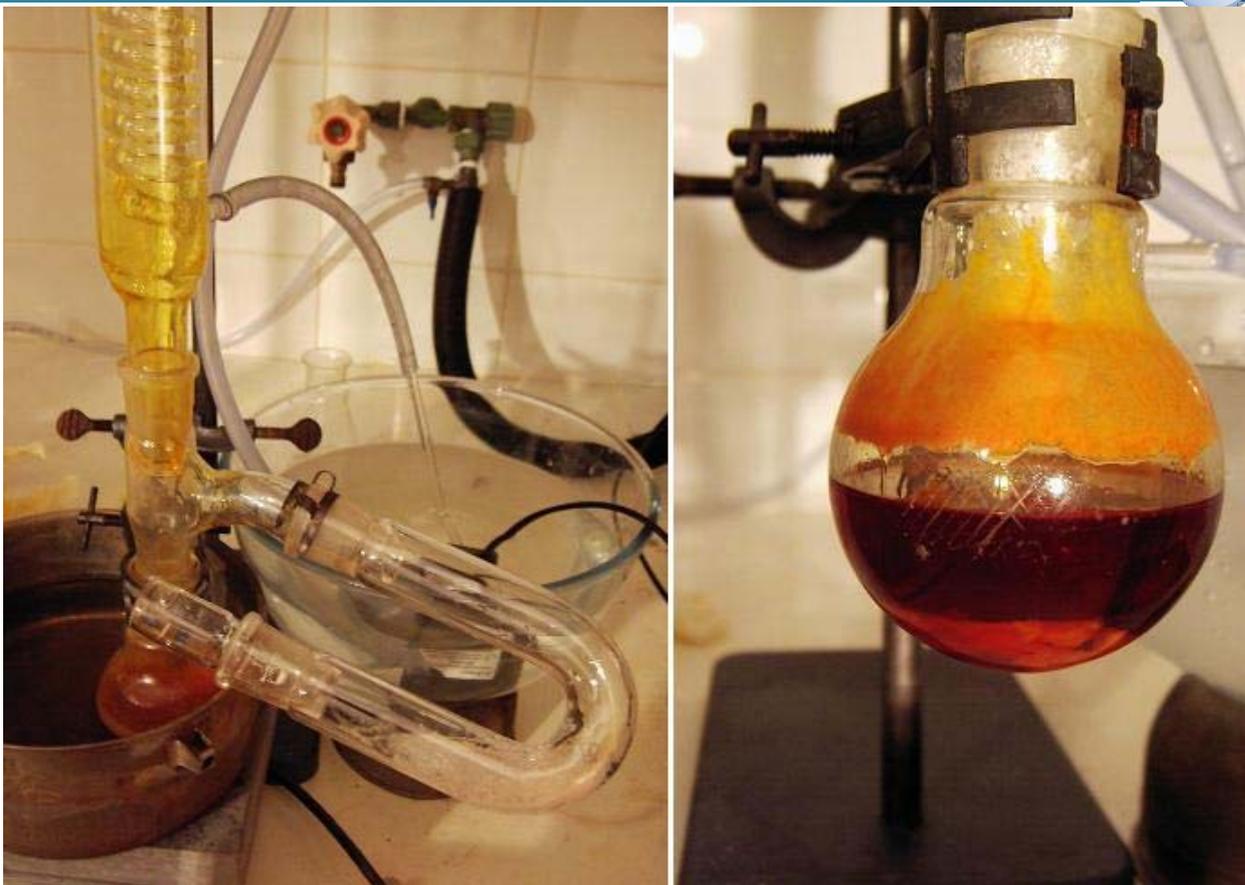
Стадия 3 - окисление SCl₂ до SOCl₂

Была использована слегка модифицированная методика Брауэра. По существу процедура заключалась в следующем: SCl₂ поместили в охлаждаемую колбу с обратным холодильником и прибавили к нему SO₃. В некоторых источниках рекомендуется напрямую добавлять 65% олеум в SCl₂, однако при этом в реакционную смесь вводится много воды. Выделять свободный SO₃ из 65% олеума – весьма расточительно (t кип. для 25% олеума уже 140°C). Следовательно, наиболее приемлемым вариантом является использование чистого SO₃, полученного согласно «Иллюстрированному руководству...» (см. журнал Химия и Химики №1 2009). Учитывая, что SO₃ имеет низкую t кип., вещество в U-образной трубке осторожно расплавили с помощью потока теплого воздуха. Брауэр рекомендует использовать конц. H₂SO₄, чтобы защитить смесь от попадания влаги воздуха через обратный холодильник. Однако данная процедура нежелательна, т.к. температура в реакционном сосуде довольно сильно колеблется (начальный нагрев в результате взаимодействия и последующее охлаждение). Это может привести к засасыванию серной кислоты в реакционную колбу. Для изоляции установки от влаги была использована трубка с CaCl₂. Охлаждение осуществляли с помощью воды, налитой в железную кастрюлю. Кастрюлю поставили на электрическую плитку – чтобы в дальнейшем можно было обеспечить нагрев смеси, когда выделение тепла после добавления SO₃ прекратится. Установка показана на рисунке.



Существует опасность, что SO_3 в нижней части трубки будет нагрет до кипения раньше, чем SO_3 в верхней части расплавится. При этом возможен выброс под давлением большей части содержимого U-образной трубки в колбу с SCl_2 . Поэтому содержимое U-образной трубки нужно прогревать сверху в низ, при этом нагреваемую зону опускают только после того, как весь SO_3 , который находится выше, расплавится. Скоро SO_3 закипит и стечет в колбу с SCl_2 . В холодильнике появятся капли SO_3 и SCl_2 . Содержимое холодильника окрасится в желтый цвет в результате того, что из нагретой смеси выделяются пары Cl_2 и SCl_2 . Сера также будет оседать на стенках колбы и в холодильнике. Видимо, это и имел в виду Брауэр, утверждая, что «содержимое колбы может затвердеть». Избыточный хлор выделяется из смеси и реагирует с осевшей на стенках серой, повторно образуя S_2Cl_2 . Это наглядно демонстрирует механизм процесса, предложенный в теоретической части:





Был случай, когда капли реакционной смеси (остаток SCl_2 плюс SOCl_2 , который образовался) попали в сосуд с SO_3 . В результате этого в условиях избытка SO_3 образовалось жидкое вещество интенсивно-синего цвета – см. рисунок ниже. Поскольку хлорсульфоновый ангидрид $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ бесцветен, я затрудняюсь сказать, какое соединение образовалась, когда SO_3 был в избытке. (Вероятно, это оксид серы (III) – S_2O_3 . – прим. перев.)





После того как весь SO_3 был добавлен, смесь на протяжении получаса нагревали при 80°C . После охлаждения колба частично освободилась от налета серы. Далее смесь перегнали. Как только подняли температуру, холодильник и приемник наполнились хлором, который полностью удалил налет серы, осевшей на стенках колбы.

Ключевой пункт методики у Брауэра не упоминается: даже если SCl_2 взят в избытке, полное превращение SO_3 не имеет место. Поэтому первая фракция дистиллята представляет собой SO_3 , кипящий при 44°C , который конденсируется не очень хорошо. Этот дистиллят должен быть удален. Далее происходит скачек температуры до 59°C и начинает отгоняться красная жидкость, что соответствует характеристикам SCl_2 . После этого температура поднимается до 75°C и происходит конденсация нескольких миллилитров красноватой жидкости. Большая часть фракции представляет собой светло-желтые капли, которые конденсируются в интервале $75\text{--}95^\circ\text{C}$, фракция окрашивается в красноватый цвет под действием свободного хлора, который проходит сверху. Для того чтобы перевести хлориды серы в S_2Cl_2 добавили необходимое количество серы и перегнали продукт с использованием



теплоизолированного дефлегматора. В данном случае отгонка низкокипящих веществ не наблюдалась. Перегонка жидкости началась при температуре 76°C и полностью закончилась при 78°C . Сера и некоторые производные серы с очень неприятным запахом остались в колбе. Перегонка, вероятно, осуществлялась немного быстрее, чем следовало – около 2 капель/сек. В результате было получено 59 гр светло-желтой жидкости, которая пахла SO_2 и S_2Cl_2 , при этом было использовано 64 гр SO_3 и 109 гр SCl_2 , последний взят в избытке. Выход по SO_3 составил 62%.



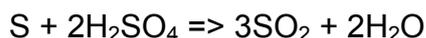
Операцию окисления с помощью SO_3 проводили двумя различными способами. Сначала для изоляции реакционной смеси от влаги воздуха использовали осушитель с H_2SO_4 . В результате около 15 мл 95% H_2SO_4 засосало в реакционную колбу. Этого достаточно, чтобы превратить 64 гр SO_3 (которые уже были в колбе) в 65% олеум. В результате все отложения серы немедленно растворились, а над хлоридами серы образовался второй жидкий слой. Любопытно, что это привело к фактическому увеличению выхода SOCl_2 на 10% по сравнению со вторым случаем, когда в качестве осушительного агента применялся CaCl_2 , а в колбу добавляли 100% SO_3 .

ИК спектр полученного продукта, а также спектры, взятые из литературы, представлены в конце статьи. Не трудно видеть, что в синтезированном SOCl_2 присутствует значительное количество примесей. Это обусловлено трудностями отделения хлоридов серы. Спектры, взятые из разных литературных источников, также существенно отличаются. Такое положение типично для нестабильных веществ, состав которых может изменяться со временем и в зависимости от способа получения. Другая возможная причина – примесь SO_3 , который образует с влагой воздуха H_2SO_4 . Последняя реагирует с KBr (используется для получения таблеток образца, необходимых для съемки ИК спектров), что может исказить полученный спектр. Таким образом, продукт следует отчистить согласно методике Vogel – удалить свободные



кислоты хинолином и провести отгонку из льняного масла, однако, это не проводилось – ввиду недоступности первого реагента.

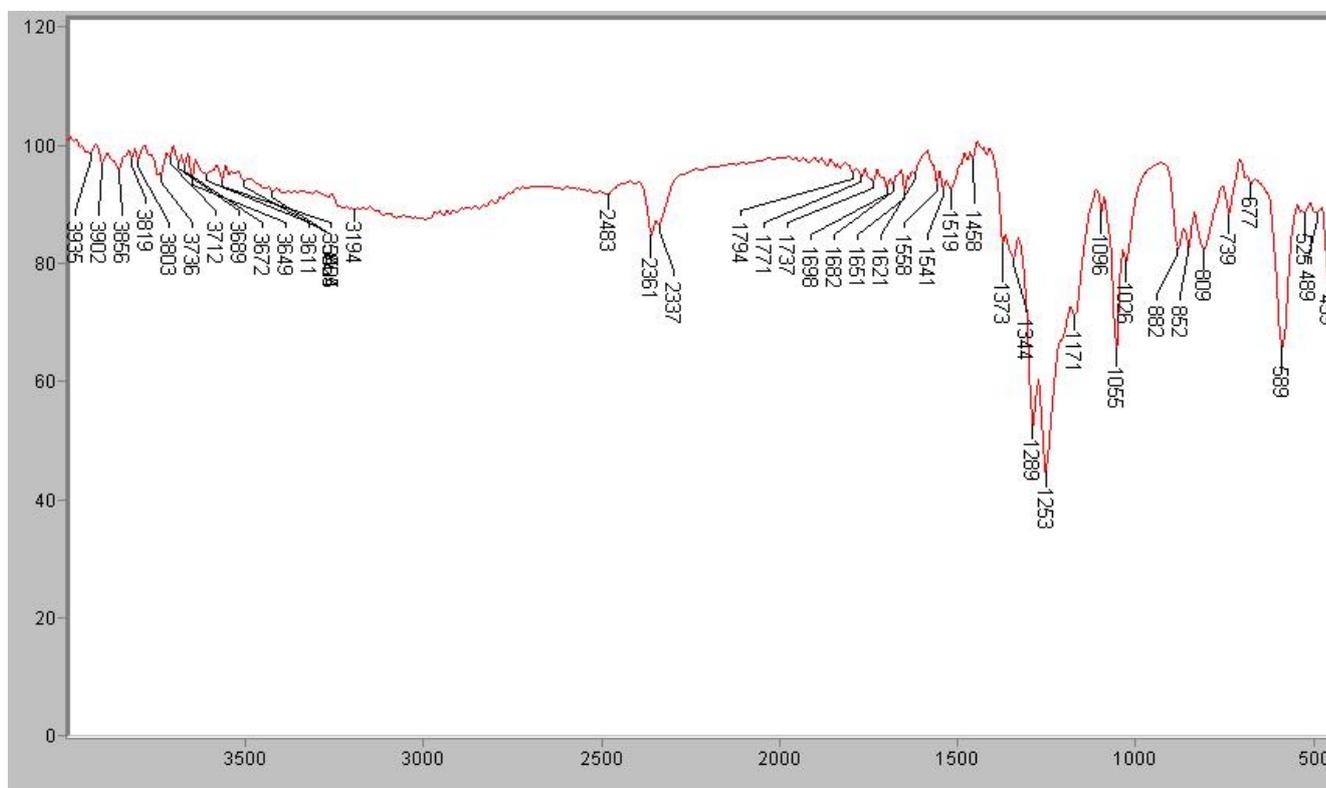
Интересно отметить, что в конце процесса холодильник и реакционная колба покрылись налетом коллоидной серы. Во время разъединения установки наблюдалось сильное образование дыма – за счет того, что остаточный SO_3 активно реагировал с влагой воздуха. Через несколько часов образованный таким образом олеум полностью отчистил поверхность стекла от налета серы:

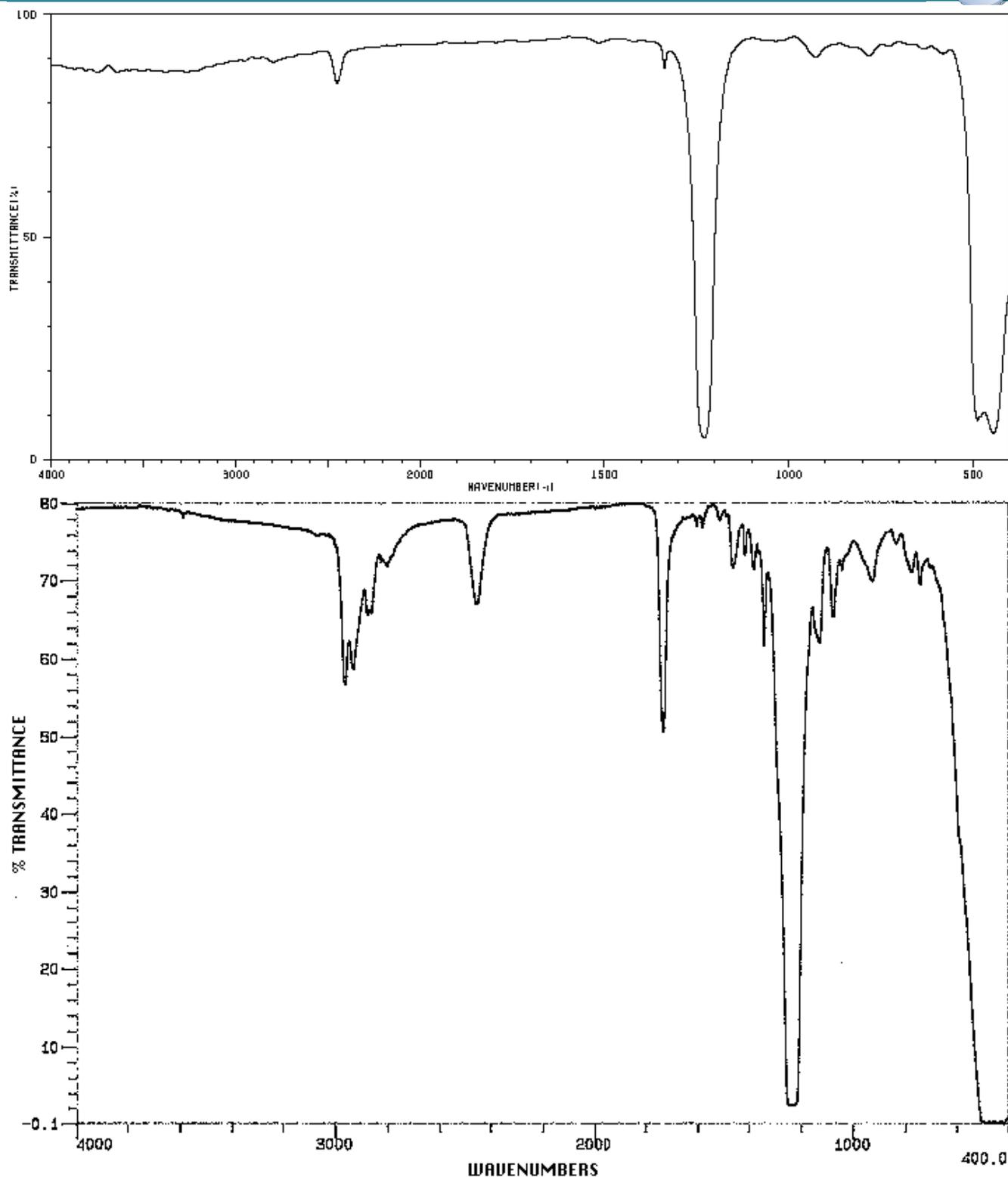


Выводы

Получен тионилхлорид с 62% выходом по SO_3 . Продукт имеет постоянную t кип. однако, содержит примеси. Наличие примесей и желтоватая окраска является типичным для технического SOCl_2 . Продукт требует отчистки с помощью хинолина и льняного масла.

С выходом 98% были получены S_2Cl_2 и SCl_2 , которые являются промежуточными продуктами синтеза.





Первый ИК спектр (предыдущая страница) – синтезированное вещество, спектры 2 и 3 – литературные данные для SOCl_2 .

(sciencemadness.org, перевод с английского В.Н. Витер)