

УДК 535.333;546.13.22.13

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДВУХЛОРИСТОЙ СЕРЫ

З. А. Фокина, В. Ф. Лапко, Э. М. Машкова

Хлориды серы используются в органическом синтезе, в процессе полимеризации каучука, как добавки в смазочных композициях. Монохлористая и двухлористая сера представляют собой жидкости с близкими температурами плавления: S_2Cl_2 (-80°), SCl_2 (-78°), неограниченно смешивающиеся друг с другом. Однако двухлористая сера является соединением неустойчивым и на диаграмме состояния сера — хлор кроме дистектики для соединений S_2Cl_2 и SCl_2 отмечена инконгруэнтно плавящаяся SCl_4 [1]. Низкая температура кипения двухлористой серы (59°) и относительно высокая упругость паров при комнатной температуре приводит к тому, что состав паров обогащен хлором и стехиометрия жидкой двухлористой серы нарушается. При хранении двухлористая сера частично разлагается по реакции $2SCl_2 \rightarrow S_2Cl_2 + Cl_2$ [2]. Чтобы предупредить процесс разложения, в качестве стабилизатора рекомендуют добавлять такие вещества, как PCl_5 , $FeCl_3$ [3, 4].

Реактивы хлоридов серы S_2Cl_2 (МРТУ-6-09-40-44-622) и SCl_2 (МРТУ-6-09-898-63-2) не являются чистыми химическими веществами, а представляют смесь этих хлоридов. Содержание хлора в моно- и дихлориде серы составляет соответственно 52,6 и 68,9 вес. %. Аналитические определения содержания хлора и серы в хлоридах серы — трудоемкая операция. Надежной качественной характеристикой могут служить колебательные спектры, в частности спектры комбинационного рассеяния. С этой целью можно использовать область валентных колебаний S—Cl, где положение частот существенно различается для ди- и монохлористой серы, а именно, 518 см^{-1} (SCl_2), 448 см^{-1} (S_2Cl_2). Обе линии достаточной интенсивности и хорошо разрешаются в спектрах комбинационного рассеяния.

С помощью спектров комбинационного рассеяния были изучены образцы двухлористой серы: реактивная SCl_2 (МРТУ-6-09-898-63-2), прохлорированная SCl_2 , очищенная перегонкой SCl_2 . Спектры записаны на приборе ДФС-24 с использованием лазера ЛГ-38 (He—Ne 6238 \AA).

В спектрах комбинационного рассеяния для реактивного препарата наряду с характерной для дихлорида линией 518 см^{-1} присутствует линия при 448 см^{-1} , что говорит о значительном количестве монохлористой серы в этом препарате. При пропускании хлора в течение часа интенсивность полосы при 448 см^{-1} несколько уменьшается вследствие реакции хлорирования монохлористой серы, однако полное хлорирование не происходит. В спектре образца после перегонки с дефлегматором (фракция $59\text{—}60^\circ$) также есть линия 448 см^{-1} . По-видимому, в результате термической нестабильности двухлористой серы в процессе перегонки невозможно получить препарат чистой двухлористой серы. Длительным хлорированием перегнанной двухлористой серы удается заметно понизить интенсивность линии 448 см^{-1} , но все же монохлористая сера остается в виде примеси к двухлористой. В спектрах комбинационного рассеяния образцов двухлористой серы, перегнанной при 59° со стабилизатором PCl_5 , интенсивность линии 448 см^{-1} становится незначительной. Таким образом, интенсивность линии 448 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния двухлористой серы непосредственно указывает на количество примеси монохлористой серы.

Одинаковая химическая природа молекул S_2Cl_2 и SCl_2 , неограниченная смешиваемость жидкостей, стабильность положения и формы линий комбинационного рассеяния во всем интервале концентраций смесей хлоридов позволяет использовать спектры комбинационного рассеяния для количественного определения моноклористой серы в смесях с двуххлористой. Чтобы компенсировать все особенности режима записи спектров для оценки концентрации моноклористой серы в смеси с двуххлористой, предложено использовать отношение интенсивностей двух линий 448 см^{-1} (I_1) и 518 см^{-1} (I_2)— I_1/I_2 .

Интенсивность спектров СКР и состав смесей хлоридов серы

Номер образца	Характеристика образца	I_2	I_1	I_1/I_2	S_2Cl_2 , вес. %
1	Реактивный препарат	0,091	0,159	1,75	42
2	Пропускание хлора, 1 ч	0,889	0,128	1,43	37
3	Переогнанная при 59°	0,074	0,052	0,55	19
4	Длительное хлорирование	0,092	0,016	0,175	4
5	Переогнанная при 59° со стабилизатором	0,072	0,0045	0,062	1
6	SCl_2 после перегонки через 6 дней	0,088	0,055	0,062	1
7	через 30 дней	0,079	0,051	0,064	1

В интервале концентраций S_2Cl_2 5—80 вес. % сняты спектры комбинационного рассеяния смесей и построена калибровочная кривая. В таблице приведены интегральные интенсивности линий 518 и 448 см^{-1} , рассчитанные методом взвешивания, и соотношение интенсивностей I_1/I_2 этих линий для различных образцов двуххлористой серы*. Используя калибровочную кривую, можно рассчитать содержание примеси моноклористой серы в этих образцах. Оказалось, что реактивный препарат SCl_2 содержит около 42 вес. % примеси моноклористой серы и является смесью хлоридов, а не индивидуальным веществом (образец 1). При пропускании в такой реактив хлора происходит его поглощение с заметным увеличением объема, реакция хлорирования $S_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2SCl_2$ проходит медленно, ей, по-видимому, предшествует растворение молекулярного хлора в хлоридах серы, содержание моноклористой серы уменьшается до 37 вес. % (образец 2).

Перегонка с дефлегматором позволяет уменьшить содержание моноклористой серы до 19 вес. % (образец 3). Длительное насыщение хлором отогнанной при 59° фракции дает возможность провести хлорирование моноклористой серы почти полностью, содержание примеси падает до 4 вес. % (образец 4). Только переогнанная при 59° со стабилизатором двуххлористая сера содержит незначительные примеси S_2Cl_2 (<1 вес. %) (образец 5) и сохраняет постоянный состав при хранении, о чем свидетельствуют спектры комбинационного рассеяния, записанные через 6 (образец 6) и 30 дней (образец 7).

1. Lowry T. M., McNatton L. P., Jones G. G. The properties of the chlorides of sulfur. Pt 1. Freezing points.— J. Chem. Soc., 1927, vol. 1, p. 746—756.
2. Ruff O., Golla H. Schwefelchlorür und Schwefel.— Z. anorg. und allg. Chem., 1924, 8, N 1, S. 33—42.
3. Фурман А. А. Неорганические хлориды.— М.: Химия, 1980.—342 с.
4. Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауэра.— М.: Изд-во иностр. лит., 1956.—193 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 04.02.83

* Точность определения S_2Cl_2 в смесях с двуххлористой серой в интервале 5—80 % S_2Cl_2 находится в пределах $\pm 0,5$ вес. %.