

1. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. Химическая термодинамика в цветной металлургии.— М.: Металлургия, 1973.— Т. 5. 296 с.
2. Зарубицкий О. Г., Подафа Б. П., Дубовой П. Г. Термодинамические свойства расплавленных смесей хлоридов лития, рубидия, цезия и бериллия.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 5, с. 460—462.
3. Барчук В. Т., Дубовой П. Г. Измерение давления насыщенного пара над легколетучими солевыми расплавами.— Там же, 1973, 39, № 8, с. 838—840.
4. Подафа Б. П., Дубовой П. Г., Барчук В. Т. Диаграмма плавкости системы CsCl—BeCl₂.— Там же, 1974, 40, № 11, с. 1211—1212.
5. Janaf Thermochemical Tables. 2nd ed. NSRDS—NBS37.— Washington, 1971.— 1141 p.
6. Стэлл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ.— М.: Изд-во иностр. лит., 1949.— 72 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

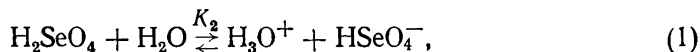
Поступила
5 июля 1982 г.

УДК 541.123.3

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ НИТРОБЕНЗОЛ — СЕЛЕНОВАЯ КИСЛОТА

О. И. Качурин, Э. С. Федорчук, А. А. Дубовая

Растворы селеновой кислоты в нитробензоле используют в качестве реакционных и каталитических сред для осуществления различных химических процессов, однако сведения об их молекулярном составе в литературе отсутствуют. Цель данной работы — установить стехиометрию и оценить константы равновесий комплексообразования в системе PhNO₂—H₂SeO₄ на основе подхода, описанного ранее [1, 2]. Для изучаемой системы такие данные приведены в работе [3]. Исследование системы с кислотным компонентом с помощью образующего ионы основания (воды) основывается на том, что концентрации ионных форм, возникающих в данном случае по уравнению



связаны законом действующих масс с концентрациями молекулярных форм, следовательно, о последних можно судить, исходя из кондуктометрических данных. Затруднение состоит в том, что константа равновесия K_2 , входящая в уравнение электропроводности [3], является обычной (по Н. А. Измайлову), а не термодинамической константой. Хотя анализ показывает [2], что K_2 должна сохранять относительное постоянство при изменении состава среды, такой вывод должен быть проверен. С этой целью были изучены ИК-спектры системы PhNO₂—H₂SeO₄, содержащей от 1,4 до 8,5 моль/л кислотного компонента.

Спектры жидких пленок (4—8 мк) двойных систем в областях 700—1000 и 1300—1700 см⁻¹ (рис. 1) были получены на спектрофотометре UR-20 с применением окон из КВг, покрытых тефлоновой пленкой толщиной 30 мк. Чтобы исключить запись разностного спектра поглощения тефлоновой пленки, установку «нулевой линии» спектрофотометра проводили в области наибольшего поглощения тефлона (500—600 см⁻¹ и 1100—1300 см⁻¹) при максимальном разрешении прибора.

Исследуемые системы готовили из нитробензола, очищенного по [2], и 99,99 %-ной селеновой кислоты [3], их жидкую пленку для записи спектров приготавливали в сухом боксе. Относительную толщину $l_{\text{отн}}$ жидких пленок определяли, используя в качестве внутреннего стандарта наиболее сильные и минимально перекрывающиеся полосы нитробензола при $\nu_{\text{макс}} = 855, 1025, 1070$ и 1350 см⁻¹ по формуле

$$l_{\text{отн}} = \frac{l_i}{l_j} = \frac{D_i}{D_j} \cdot \frac{C_{N_i}}{C_{N_j}}$$

где индексы i и j относятся к характеризующему и стандартному образцам соответственно, причем в качестве последнего принят образец 8 (см. табл. 1); C_N — концентрация нитробензола в смесях (моль/л); D — оптическая плотность в максимумах полос поглощения.

Значения $I_{отн}$, рассчитанные по данной методике, для каждой из четырех указанных полос нитробензола редко отличаются от среднего более чем на 10 % (см. табл. 1), причем ни для одной из полос систематических отклонений нет.

Как видно из рис. 1, в спектрах смесей полосы колебаний селеновой кислоты заметно изменяются. Рассмотрим подробнее те из них, которые проявляются в области 970—1000 см^{-1} . Широкая одиночная полоса в спектре чистой селеновой кислоты при $\sim 980 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{ас} \text{SeO}_2$ по [4]) в растворах нитробензола расщепляется в дублет (см. рис. 1 и табл. 1). При этом в сильно разбавленных растворах ($[\text{H}_2\text{SeO}_4] \approx 1,4$ моль/л) отчетливо регистрируется лишь ее высокочастотная компонента при $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$. В более концентрированных растворах появляется и быстро возрастает по интен-

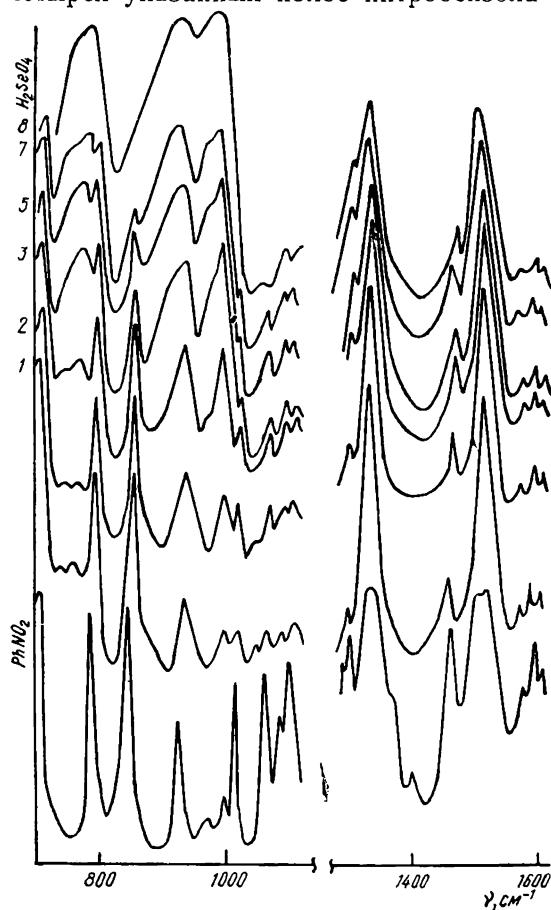


Рис. 1. ИК-спектры поглощения системы $\text{PhNO}_2\text{—H}_2\text{SeO}_4$ (номера систем соответствуют номерам в табл. 1).

сивности низкочастотная составляющая при $\sim 975 \text{ см}^{-1}$. Одновременно положение максимума поглощения при $\nu \approx 1000 \text{ см}^{-1}$ несколько смещается в низкочастотную область. Характер изменения ИК-спектров в области 975—1000 см^{-1} с изменением состава системы дает основания полагать, что они обусловлены гетероассоциацией (комплексобразованием) селеновой кислоты с нитробензолом. Для проверки этого предположения и отнесения составляющих дублета проведено их разделение: менее интенсивная полоса при 970—980 см^{-1} отделялась от полосы-носителя ($\nu_{\text{макс}} = 990\text{—}1000 \text{ см}^{-1}$) на основе соотношения [2]

$$D_{\text{испр}} = D_{\text{сум}} - \alpha D_{\text{макс}},$$

где $D_{\text{испр}}$ — рассчитанная оптическая плотность в максимуме поглощения измеряемой полосы (970—980 см^{-1}); $D_{\text{сум}}$ — суммарная оптическая плотность перекрывающихся полос при этой же частоте; $D_{\text{макс}}$ — оптическая плотность в максимуме полосы-носителя (990—1000 см^{-1}); $\alpha = D_{\text{сум}}/D_{\text{макс}}$ для системы с минимальной $[\text{H}_2\text{SeO}_4]$, где полоса при $\sim 980 \text{ см}^{-1}$ отчетливо не регистрируется ($\alpha = 0,016/0,111 = 0,14$, см. табл. 1).

Используя данные табл. 1, определяли исправленные интенсивности полос при $\nu \approx 975 \text{ см}^{-1}$, а также их относительные интенсивности $I_{975} = D_{\text{испр}}/I_{отн}$. Эти величины вместе с аналогичными для второй составляющей дублета также представлены в табл. 1.

Таблица 1

ИК-спектры системы $\text{PhNO}_2\text{—H}_2\text{SeO}_4$ в области $970\text{—}1000\text{ см}^{-1}$

Номер системы	Аналитическая $[\text{H}_2\text{SeO}_4]$, моль/л	d^*	$I_{\text{отн}}$	$\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$						
				970—980				990—1000		
				$\nu_{\text{макс}}$	$D_{\text{сум}}$	$D_{\text{испр}}$	I_{975}	$\nu_{\text{макс}}$	$D_{\text{макс}}$	$I_{990\text{—}1000}$
1	1,39	1,38	$0,62 \pm 0,05$	980	0,016	—	—	999	0,111	0,179
2	2,17	1,46	$0,54 \pm 0,03$	980	0,068	0,040	0,074	998	0,202	0,374
3	2,69	1,54	$0,67 \pm 0,08$	978	0,114	0,072	0,107	997	0,302	0,451
4	3,75	1,62	$0,67 \pm 0,04$	978	0,173	0,125	0,187	996	0,340	0,507
5	5,94	1,81	$0,77 \pm 0,04$	975	0,392	0,305	0,396	995	0,620	0,805
6	5,99	1,81	$0,86 \pm 0,05$	974	0,384	0,305	0,355	995	0,566	0,658
7	6,62	1,86	$0,85 \pm 0,02$	972	0,482	0,390	0,459	994	0,655	0,771
8	8,48	2,00	1,00	972	0,805	0,685	0,685	991	0,932	0,932

* Плотность рассчитывали по аддитивной схеме.

Аналитическая концентрация селеновой кислоты C_B может быть представлена в виде линейной комбинации I_{975} и $I_{1000\text{—}990}$:

$$C_B = 6,1 \cdot I_{975} + 4,8 \cdot I_{1000\text{—}990} \pm 0,38 \text{ моль/л.} \quad (2)$$

В то же время интенсивности отдельных компонент зависят от C_B нелинейно. Следовательно, обе компоненты дублета относятся к различным молекулярным формам селеновой кислоты. Интенсивность компоненты с $\nu_{\text{макс}} \approx 975\text{ см}^{-1}$ возрастает с увеличением C_B по степенному закону $I_{975} = 0,0202 \cdot C_B^{1,65}$. Это характерно для «свободной» кислоты в системе кислота — растворитель [1]. Однако самый важный довод в пользу такого отнесения следует из сопоставления спектральных и кондуктометрических данных. Изменения электропроводности системы $\text{PhNO}_2\text{—H}_2\text{SeO}_4$, обусловленные малыми добавками воды, хорошо описываются в рамках подхода Крауса — Брея. Это позволяет выразить концентрации свободной селеновой кислоты (S , моль/кг) через параметры соответствующего уравнения электропроводности m и n [3]:

$$S = \frac{m^2}{n} \cdot \frac{1}{K_2}. \quad (3)$$

Тогда, если составляющая при $\sim 975\text{ см}^{-1}$ действительно относится к форме свободной H_2SeO_4 и константа K_2 сохраняет постоянство, между величинами I_{975}/d^* и m^2/n должна наблюдаться прямо пропорциональная зависимость. Имеются достаточные основания отнести составляющую полосы $\nu_{\text{ас}}\text{SeO}_2$ при $\sim 975\text{ см}^{-1}$ к колебаниям в свободной форме H_2SeO_4 (то есть не связанной в комплекс с растворителем), тогда как вторая компонента этой же полосы представляет аналогичные колебания для кислоты, ассоциированной с растворителем. Концентрации свободной и ассоциированной частей H_2SeO_4 , очевидно, характеризуются соответствующими слагаемыми соотношения (2). По коэффициенту пропорциональности между I_{975}/d и m^2/n (0,91) можно оценить значение K_2 ($1/0,91 \cdot 6,1 = 0,18$). Доказательство постоянства K_2 и оценка величины этой константы позволяют использовать в описываемых ниже расчетах вычисленные по (3) значения S , основанные на кондуктометрических данных, вероятно, более точных, чем ИК-спектральные. Эти расчеты могут быть проведены и в том случае, когда точное значение K_2 неизвестно: последнее уточняется в ходе самого расчета, ко-

* Деление I_{975} на значение плотности системы обусловлено использованием различных единиц концентрации в спектрофотометрическом и кондуктометрическом исследованиях (моль/л и моль/кг соответственно).

Таблица 2

Состав системы $\text{PhNO}_2\text{—H}_2\text{SeO}_4$ при 25°

B	N	Концентрация, моль/кг				m^2/n	$K_2 = \frac{m^2/n}{S}$
		F	S	C_{31}	C_{12}		
0,800	7,180	4,886	0,0328	0,7643	0,0015	0,006	0,18
0,900	7,063	4,515	0,0461	0,8485	0,0027	0,008	0,18
1,000	6,945	4,162	0,0642	0,9262	0,0048	0,011	0,18
1,100	6,827	3,834	0,0883	0,9950	0,0084	0,016	0,18
1,300	6,592	3,274	0,1565	1,0986	0,0225	0,023	0,15
1,500	6,356	2,850	0,2486	1,1522	0,0494	0,040	0,16
2,000	5,768	2,205	0,5268	1,1304	0,1714	0,087	0,17
2,500	5,179	1,832	0,8156	1,0021	0,3411	0,140	0,17
3,000	4,590	1,557	1,1037	0,8338	0,5312	0,200	0,18
3,500	4,001	1,325	1,3986	0,6503	0,7256	0,268	0,19
4,000	3,412	1,107	1,7140	0,4650	0,9106	0,315	0,18

торый, если необходимо, повторяют до самосогласования. Таким образом, исходными данными для расчета являются лишь величины m^2/n [3] (табл. 2).

Для установления состава комплекса, преобладающего в системах с высокой концентрацией нитробензола, предположим, что он включает не более одной молекулы селеновой кислоты. Тогда систему уравнений материального баланса можно записать

$$\left. \begin{aligned} B &= S + K_{r_1} S F^r \\ N &= F + r K_{r_1} S F^r \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где B и N — аналитические концентрации селеновой кислоты и нитробензола; S и F — концентрации форм H_2SeO_4 и PhNO_2 ; K_{r_1} — константа равновесия образования комплекса $r\text{PhNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$. Из уравнения (4) следует:

$$F = N - r(B - S)$$

и

$$\lg\left(\frac{B}{S} - 1\right) = \lg K_{r_1} + r \lg[N - r(B - S)]. \quad (5)$$

Испытание соотношения (5) для различных значений $r = 1, 2, 3, 4$ показывает (рис. 2), что только для $r = 3$ наклон линии в координатах $\lg[N - r(B - S)]$, $\lg\left(\frac{B}{S} - 1\right)$ численно равен тому же значению r (3, 0).

Свободный член линейной зависимости (5) дает для K_{r_1} величину $0,20 \text{ кг}^3 \cdot \text{моль}^{-3}$. Из рис. 2 видно также, что линейность нанесения нарушается при более высоких ($B \geq 1,3$ моль/кг) концентрациях селеновой кислоты, то есть схема равновесий становится неадекватной. Естественно предположить, что это происходит вследствие наложения дополнительного равновесия комплексообразования. Проверить это предположение и установить стехиометрию второго комплекса можно так, как описано выше. Запишем уравнения материального баланса в виде

$$B = S + K_{31} S F^3 + j K_{ij} S^i F^j; \quad N = F + 3 K_{31} S F^3 + i K_{ij} S^i F^j \quad (6)$$

и следствия из них —

$$(i - 3j) K_{31} S F^3 - jF + jN - i(B - S) = 0; \quad (7)$$

$$\lg \frac{B - S - K_{31} F^3 S}{S^i} = \lg(j K_{ij}) + i \lg F. \quad (8)$$

Изучив стехиометрию комплекса (значения i и j), вычислили вначале F для разных аналитических составов системы как действительные корни уравнения (7). Затем, подставляя вычисленные значения в (8), проверяли адекватность схемы и находили значение K_{ij} . Установлено, что опытным данным отвечает лишь схема со стехиометрией второго комплекса $\text{PhNO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_4$, причем $K_{12} = 0,28 \pm 0,05 \text{ кг}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$. Имея набор значений констант равновесия $K_{21} = 0,20$, $K_{12} = 0,28$

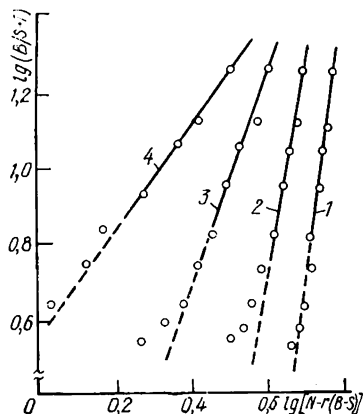


Рис. 2. Проверка соотношения (5) при значениях r и наклоне соответственно: 1 — 1 и 7; 2 — 2 и 5; 3 — 3 и 3; 4 — 4 и 1,4.

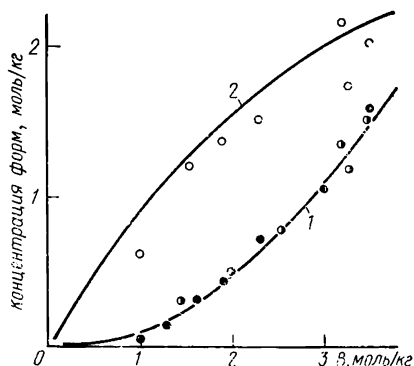


Рис. 3. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) значения концентраций свободной (1) и связанной с нитробензолом (2) H_2SeO_4 по данным кондуктометрии (черные точки) и ИК-спектроскопии (белые и черно-белые).

и используя систему (6), рассчитывали концентрации всех молекулярных форм. Первой вычисляли величину F как действительный корень уравнения, в данном случае седьмой степени (табл. 2). Как видно из рис. 3, расчетные данные хорошо согласуются с результатами эксперимента: плавные линии представляют вычисленные значения свободной и связанной с растворителем селеновой кислоты, а точками нанесены соответствующие величины, определенные на основании ИК-спектральных и кондуктометрических измерений.

Закономерности комплексообразования изучаемой системы и систем $\text{PhNO}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$ (комплексы $2\text{PhNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{PhNO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$) [2] имеют сходство и различия. В разбавленных нитробензольных растворах селеновая кислота сольватирована большим числом молекул растворителя, чем серная, возможно, из-за более высокой поляризуемости ее молекулы. Другое важное отличие систем с селеновой кислотой состоит в сравнительно низкой степени закомплексованности кислотного компонента. Так, концентрация свободной селеновой кислоты в ее нитробензольных растворах в 4—7 раз выше, чем серной при этой же аналитической концентрации. Одной из причин является меньшая по сравнению с H_2SO_4 кислотность селеновой кислоты, что проявляется также в меньшей степени протонирования воды в тройной системе $\text{PhNO}_2\text{—H}_2\text{SeO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ($K_2 = 0,18$ в сравнении со значением 0,61 для серной кислоты).

1. Качурин О. И. Кинетика и механизм реакции ароматического сульфирования: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Одесса, 1974.— 59 с.
2. Качурин О. И., Белобров В. М. Состав систем нитробензол—серная кислота и преобладающие в них равновесия.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 7, с. 708—713.
3. Качурин О. И., Дубовая А. А. Электропроводность систем нитробензол — селеновая кислота — вода.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 12, с. 1280—1283.
4. Paetzold R. Das Schwingungsspektrum der Selensäure und des Selensäuremonohydrates sowie die Konstitution wäßriger Selensäurelösungen.— Z. anorg. allg. Chem., 1962, 317, S. 288—301.

Институт физико-органической химии и углекислоты
АН УССР

Поступила
29 октября 1981 г.