

7. W. K. Hall, H. P. Leftin, F. J. Cheselsce, D. E. O'Relly, J. Catal., 2, 506 (1963).
8. S. J. Tomson, J. L. Wishlode, Trans. Faraday Soc., 58, 1170 (1962).
9. D. W. Blakely, G. A. Somorjai, Surface Sci., 65, 419 (1977).
10. Х. М. Миначев, Р. В. Дмитриев, А. Н. Детюк, К. Г. Штейнберг, Г. А. Бремер, Изв. АН СССР, ХН, 12, 2682 (1978).
11. J. R. Anderson, R. J. McDonald, J. Catal., 13, 345 (1969).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 349—355 (1985 г.)

УДК 543.42+543.123.23

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ ХЛОРОФОРМА С ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДАМИ

Ш. А. МАРКАРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и В. С. ДАВТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 X 1984

Методами ЯМР- ^1H и ИКС изучено комплексообразование хлороформа с диметил-, диэтил- и дибутилсульфоксидами. С помощью количественной обработки данных ЯМР рассчитаны термодинамические параметры 1:1 комплексов $\text{R}_2\text{SO} \cdots \text{HCCl}_3$ в тетрагидроуглероде. В ИК спектрах образование комплексов приводит к усилению интенсивности и смещению полосы SO колебания в сторону низких частот.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 14.

Протоноакцепторные свойства сульфоксидов, изученные спектральными методами, проявляются в образовании водородной связи сульфоксидной группы с водой, аминами, фенолами и кислотами. Перечисленные выше молекулы протонодоноров способны сами образовывать межмолекулярные водородные связи. Это обстоятельство требует более точного выбора концентрационного интервала для расчета термодинамических характеристик комплексов 1:1 ($\text{S}=\text{O} \cdots \text{HX}$) в нейтральных растворителях.

Выбор хлороформа в качестве протонодонора для определения протоноакцепторной способности сульфоксидов выгоден именно тем, что он слабо самоассоциирован. В этом смысле хлороформ является удобным модельным протонодонором для изучения электронодонорных свойств оснований методом водородных связей [1]. Согласно данным ЯМР- ^1H , уже при концентрации меньше 0,1 М химический сдвиг протона хлороформа в нейтральном растворителе (δ_{HCl_3}) остается практически неизменным [2, 3]. В работах [1, 2, 4] методами ЯМР- ^1H и ИКС было изучено комплексообразование хлороформа с большим числом органических оснований. В данном сообщении с помощью методов ЯМР- ^1H и ИКС изучено комплексообразование диалкил (диметил-, диэтил-, дибутил-)сульфоксидов с хлороформом и сделано сравнение их основности в этом ряду.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР- ^1H записаны на спектрометре «Hitachi-Perkin-Elmer R 20B» (60 МГц). Часть спектров снята на спектрометре «TESLA

BS-497» (100 МГц). В этом случае стабилизация поля была произведена по ^2H с использованием ацетона- d_6 в качестве внешнего стандарта. Химические сдвиги в тройных системах сульфоксид—хлороформ— CCl_4 измерены относительно внутреннего стандарта ГМДС. Температурный интервал измерений от -10 до $+54^\circ$. ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20. Приготовленные образцы с определенными концентрациями помещались между пластинками из NaCl , следовательно, толщина слоя не фиксировалась. Сульфоксиды были очищены и перегнаны в атмосфере азота.

Результаты и обсуждения

Для расчета из данных ЯМР- ^1H термодинамических параметров комплексообразования изучена зависимость δ_{CHCl_3} от концентрации сульфоксида в тетрахлоруглероде. Добавление сульфоксида приводит к сдвигу сигнала хлороформа в сторону слабого поля, обусловленному

образованием водородной связи $\text{>S=O} \cdots \text{HCCl}_3$. Следует отметить, что сульфоксиды также самоассоциированы. В частности, нами было показано, что диэтилсульфоксид ассоциирован за счет межмолекулярных водородных связей $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO} \cdots \text{HC} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ [5, 6]. Поэтому

количество сульфоксида варьировалось в области сравнительно меньших концентраций. Концентрация хлороформа поддерживалась постоянной 0,05 моль/л, а сульфоксида изменялась в интервале от 0,4 до 1,2 моль/л. При этих условиях можно применять уравнение для расчета константы комплексообразования состава 1 : 1 [2, 3]:

$$\frac{1}{\delta_A'' - \delta_A} = \frac{1}{k \Delta \delta m} + \frac{1}{\Delta \delta}$$

δ_A — химический сдвиг хлороформа в мономерном состоянии; δ_A'' — наблюдаемый химический сдвиг хлороформа; $\Delta \delta = \delta_{\text{AD}} - \delta_A$, где δ_{AD} = хим. сдвиг хлороформа в комплексе; m — мольная доля электронодонора, в данном случае, сульфоксида.

Это уравнение после преобразования можно изобразить следующим образом:

$$\frac{\delta_A'' - \delta_A}{m} = k \cdot \Delta \delta - k (\delta_A'' - \delta_A)$$

Полученные данные приведены в табл. 1.

Из графической зависимости в координатах $\frac{\delta_A'' - \delta_A}{m}$ от $\delta_A'' - \delta_A$ были определены константы комплексообразования в мольных долях, а из температурной зависимости констант комплексообразования вычислены величины энтальпии и энтропии комплексообразования. Из данных

Таблица

Данные химических сдвигов хлороформа (60 МГц) в зависимости от мольной доли сульфоксидов при трех температурах

R_2SO	$t, ^\circ C$	+34				+44				+54			
ДМСО	m , мол. доля	0,038	0,057	0,076	0,093	0,038	0,057	0,076	0,093	0,038	0,057	0,076	0,093
	$\delta_A^H - \delta_A$, Гц	17,33	22,86	25,86	29,16	15,96	20,94	25,02	27,96	14,59	19,38	23,76	26,40
ДЭСО	m , мол. доля	0,039	0,058	0,078	0,098	0,039	0,058	0,078	0,098	0,039	0,058	0,078	0,098
	$\delta_A^H - \delta_A$, Гц	19,50	26,55	29,25	34,15	17,10	22,50	26,25	31,13	15,45	19,50	23,78	30,15
ДБСО	m , мол. доля	0,040	0,055	0,072	0,088	0,040	0,055	0,072	0,088	0,040	0,055	0,072	0,088
	$\delta_A^H - \delta_A$, Гц	19,88	24,75	29,25	33,00	16,13	21,00	25,50	29,25	15,00	18,75	24,00	27,00

табл. 2 следует, что удлинение углеводородного радикала в этом ряду сульфоксидов приводит к увеличению их основности (согласно значениям ΔH). Этот результат согласуется с данными, полученными на основании УФ и ИКС измерений большого ряда сульфоксидов [7]. Для сравнения отметим, что энтальпия комплексообразования хлороформа с ацетоном в циклогексане, определенная методом ЯМР, имеет меньшую величину. В литературе приводятся как значение 2,3 [2], так и 3,5 ккал/моль [4]. В работе [1] приведены термодинамические характеристики водородных связей большого ряда трехзамещенных метанов как с ацетоном, так и с ДМСО. Практически во всех случаях значение энтальпии комплексообразования для ДМСО больше. Большее значение энтальпии комплексообразования в случае сульфоксидов, очевидно, обусловлено их большей протоноакцепторной способностью по сравнению с ацетоном.

Таблица 2

Термодинамические параметры комплексообразования хлороформа с дивалкилсульфоксидами

R_2SO	$K_m (K_c) (34^\circ)$	$K_m (K_c) (44^\circ)$	$K_m (K_c) (54^\circ)$	$-\Delta H,$ ккал/моль	$-\Delta S.$ э. е.
ДМСО	12,7 (1,1)	9,8 (0,93)	7,9 (0,8)	4,7 + 0,2	10,16
ДЭСО	10,7 (1,05)	8,8 (0,75)	6,1 (0,54)	5,58 + 0,4	13,23
ДБСО	8,7 (1,0)	6,0 (0,67)	4,7 (0,46)	6,2 + 0,3	15,74

Следует отметить, что в работе [8] методом ЯМР- 1H были определены термодинамические параметры комплексообразования хлороформа с ДМСО в CCl_4 . В частности, для состава 1 ДМСО : 1 хлороформ было найдено значение энтальпии комплексообразования 1,6 ккал/моль. Это, заниженное в сравнении с полученными нами, значение ΔH было получено для более низких температур в интервале от $+30$ до -9° . Для объяснения этого расхождения и подтверждения достоверности полученных результатов система ДМСО—хлороформ в CCl_4 нами была изучена и при этих низких температурах. На рис. 1 приведена зависимость изменения $\delta_H'' - \delta_H'$ для водородной связи хлороформа с ДМСО в CCl_4 при четырех разных концентрациях ДМСО в температурном интервале -10 — $+54^\circ$. Как видно из рисунка, эта зависимость характеризуется двумя областями с разными наклонами a и b . Найденное нами для низкотемпературной области a значение ΔH практически совпало со значением, полученным в работе [8]. Изменение наклона зависимости $\delta_H'' - \delta_H'$ и уменьшение величины ΔH при низких температурах можно трактовать исходя из способности сульфоксидов образовывать самоассоциаты. Очевидно, что при более низких температурах самоассоциация (в частном случае, димеризация) становится заметней. Это приводит к снижению концентрации свободных молекул ДМСО и в этом случае применение уравнения для комплексов состава 1 : 1 будет неточным [2]. Поэтому выбранный нами температурный интервал для расчета ΔH комплекса состава 1 : 1 более правилен. Отметим также, что, согласно ЯМР- 1H (400 МГц) данным, приведенным в работе [9], в этом

же температурном интервале (от $+26$ до $+54^\circ$) не происходит резких изменений в ассоциативной структуре ДМСО.

Взаимодействие хлороформа с сульфоксидами изучено и методом ИКС. Известно, что сульфоксиды характеризуются поглощением в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. При этом влияние концентрации и типа растворителя на частоту и интенсивность полос поглощения SO группы объясняется разрушением ассоциатов между молекулами сульфоксида или образованием водородной связи между сульфоксидом и протонодонорным растворителем [10—13]. Это обстоятельство наиболее наглядно иллюстрируется на примере диэтилсульфоксида. Недавно нами было показано, что разбавление диэтилсульфоксида тетрахлоруглеродом приводит к взаимному изменению соотношения интенсивностей полос поглощения при 1069 и 1025 см^{-1} (рис. 2а). При этом происходит уменьшение интенсивности полосы, обусловленной ассоциированной формой ДЭСО (1025 см^{-1}), и увеличение интенсивности полосы при 1066 см^{-1} , обусловленной неассоциированной, мономерной формой ДЭСО [6].

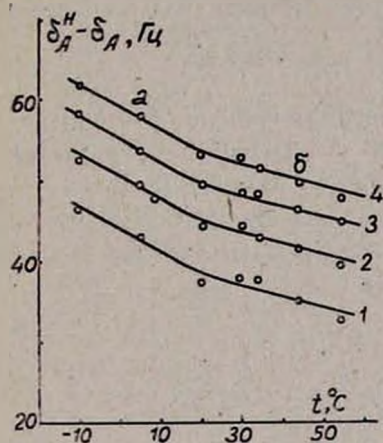


Рис. 1. Зависимость изменения хим. сдвига хлороформа (100 МГц) от температуры при разных концентрациях ДМСО в CCl_4 : 1—0,6, 2—0,8, 3—1,0, 4—1,2 моль/л.

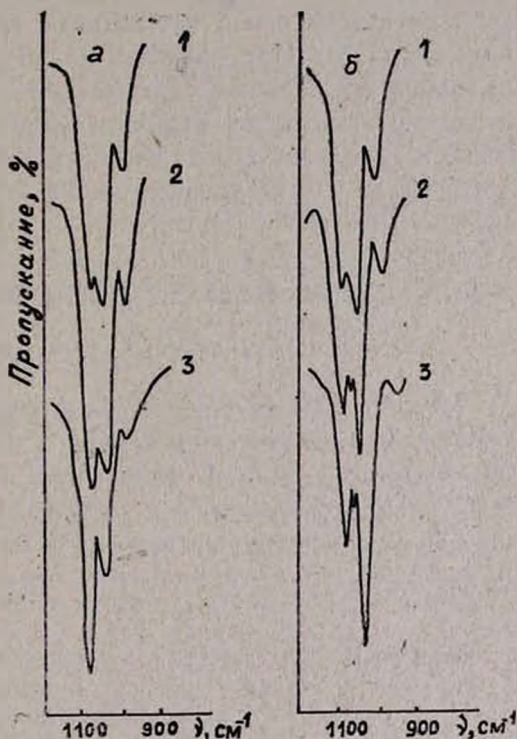


Рис. 2. Изменение интенсивностей поглощения SO колебаний в системах: а — ДЭСО— CCl_4 , б — ДЭСО— CHCl_3 . На обоих рисунках: 1 — чистый ДЭСО, 2 — 1 моль/л ДЭСО, 3 — 0,1 моль/л ДЭСО.

Такие апротонные растворители, как гексан, ацетон и ацетонитрил, хотя и отличаются своими значениями диэлектрической проницаемости, имеют практически одинаковое с тетрахлоруглеродом влияние на соотношение интенсивностей этих полос. Такая же ситуация имеет место и для диизопропилсульфоксида [10]. Добавление хлороформа не приводит к взаимному изменению соотношения интенсивностей, а наоборот, происходит некоторое увеличение интенсивности низкочастотной полосы (1025 см^{-1}) (рис. 2б). Этот результат, несомненно, указывает на

образование комплекса с водородной связью $(C_2H_5)_2SO \cdots HCCl_3$. Полоса поглощения этого комплекса, по-видимому, частично перекрывается полосой поглощения существующих ассоциатов ДЭСО-ДЭСО.

Как видно из рис. 26, в области 1042 см^{-1} имеет место слабое поглощение. Подобная картина наблюдалась и в работе [10]. Появление этой новой полосы может быть результатом взаимодействия комплексов хлороформ-сульфоксид, происходящего по диполь-дипольному механизму. Такое толкование было применено в работе [14] для объяснения триплетной структуры полос поглощения SO колебания в ИК спектрах растворов ДМСО с карбоновыми кислотами. Три полосы поглощения в области SO колебания образуются не только в присутствии кислот, но и в присутствии других протонодоноров, например, в системе ДМСО—вода [13].

Разбавление ДБСО тетрахлоруглеродам приводит к незначительному смещению одной интенсивной полосы поглощения SO в сторону высоких частот. При уменьшении концентрации ДБСО в CCl_4 от 6 до $0,1\text{ моль/л}$ эта полоса соответственно смещается от 1032 до 1040 см^{-1} , что также объясняется разрывом ассоциатов ДБСО под действием CCl_4 . Такой же эффект наблюдался для ДМСО. Добавление CCl_4 приводит к постепенному перемещению основной частоты SO группы ДМСО от 1048 до 1070 см^{-1} [12, 13].

ԴԻԱԿԻՍՈՒԼՅՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ ՔԼՈՐՈՖՈՐՄԻ ԿՈՄՊԼԵՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ և Վ. Ս. ԴԱՎԻԴԻԱՆ

$U^{18}O^{1-H}$ և $U^{18}O^{1-H}$ և $U^{18}O^{1-H}$ և $U^{18}O^{1-H}$ մեթոդներով ուսումնասիրված է քլորոֆորմի կոմպլեքսագոյացումը դիմեթիլ-, դիէթիլ- և դիբուտիլ-սուլֆոքսիդների հետ: $U^{18}O^{1-H}$ տվյալների քանակական մշակմամբ հաշվված են $R_2SO \cdots HCCl_3$ կոմպլեքսների թերմոդինամիկական պարամետրերը: Իկ սպեկտրներում կոմպլեքսների առաջացումը բերում է SO տատանման շերտի ինտենսիվության ուժեղացման և շեղման ցածր հաճախականություների կողմը:

ON THE COMPLEX FORMATION OF DIALKYL SULPHOXIDES WITH CHLOROFORM

Sh. A. MARKARIAN, N. M. BEYLERIAN and V. S. DAVTIAN

By the use of 1H NMR and IR spectral methods the complex-formation of dimethyl, diethyl and dibutyl sulphoxides with chloroform has been investigated. On the basis of 1H NMR data thermodynamic parameters of the complexes $R_2SO \cdots HCCl_3$ have been estimated. In IR spectra the complex formation leads to a change of frequencies and intensities in the $S=O$ stretching band.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Погорелый, Т. Б. Вишнякова, Усп. хим., 53, 1985 (1984).
2. G. R. Willey, S. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., 94, 3287 (1972).
3. Б. А. Геллер, Л. К. Скрунц, ТЭХ, 9, 556 (1973).

4. L. Lunazzi, F. Taddel, Spectrochim. Acta, 24A, 1479 (1968).
5. Ш. А. Маркарян, В. С. Даотян, Н. М. Бейлерян, ЖСХ, 25, 155 (1984).
6. Ш. А. Маркарян, В. С. Даотян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 37, 343 (1984).
7. Ю. Л. Фролов, Л. М. Синеговская, Н. К. Гусарова, В. В. Кейко, Г. Г. Ефремова, С. В. Амосова, Б. А. Трофимов, в сб. «Реакционная способность орг. соединений», т. 13, вып. 2 (46), 1976, стр. 257.
8. Y. H. Shaw, N. C. Li, Canad. J. Chem., 48, 2030 (1970).
9. R. T. M. Bicknell, D. B. Davies, K. G. Lawrence, J. Chem. Soc. Far. Trans., 78, 1595 (1982).
10. T. Cairns, G. Eglington, D. T. Gibson, Spectrochim. Acta, 20, 31 (1964).
11. G. Fini, P. Mirone, Spectrochim. Acta, 32A, 625 (1976).
12. M. T. Forel, M. Tranquille, Spectrochim. Acta, 26A, 1023 (1970).
13. A. Bertoluzza, S. Bonora, M. A. Battaglia, P. Monti. J. Raman. Spectr., 8, 231 (1979).
14. Г. В. Гусакова, А. Л. Смолянский, Опт. и спектр., 32, 509 (1972).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 355—360 (1985 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546 : 72 : 66.021.97546.881 : 661.888

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КОНЦЕНТРАТА МАГНЕТИТ-ОЛИВИНИТОВОЙ РУДЫ СВАРАНЦСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (АРМ. ССР) МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН и В. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
Поступило 12 I 1984

Проведены ориентировочные термодинамические расчеты для взаимодействия сложных оксидов (магнетит, титаномagnetит и оливин), входящих в состав концентрата магнетит-оливинитовой руды с минеральными кислотами HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , в температурном интервале 298—373 К. Расчеты показали принципиальную возможность отделения магнетита от породообразующих минералов (оливин) путем разложения концентрата серной и разбавленной азотной кислотами.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Сваранцское месторождение магнетит-оливинитовой руды является одним из перспективных месторождений железных руд Арм.ССР [1]. Однако содержание железа в среднем составляет ~20% [1—3], что является основным его недостатком. Руда физическими способами обогащается с трудом—трехстадийной мокрой магнитной сепарацией удалось получить концентрат с содержанием 55% железа [2]. Это содержание не является кондиционным, и концентрат нуждается в дальнейшем обогащении.

В этих рудах содержится также ванадий ($V \approx 0,13\%$), который при обогащении в основном переходит в концентрат и таким образом концентрат становится сырьем для получения соединения ванадия.