



## ОБНАРУЖЕНИЕ СУЛЬФОКИСЛОТЫ, СУЛЬФИНОВОЙ КИСЛОТЫ, СУЛЬФОНОВ (ГРУППЫ – SO<sub>3</sub>H, - SO<sub>2</sub>H, И -SO<sub>3</sub>) В СОСТАВЕ СИНТЕЗИРУЕМОГО ПРОДУКТА

**Атаханова Д. К.**

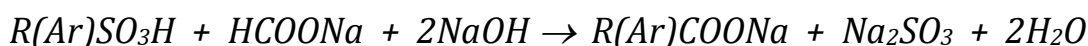
**Бекназаров Х.С.**

**Холикова С.Дж.**

Ташкентский химико-технологический институт

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7805406>

В целях идентификации и обнаружения сульфогрупп в молекуле органического соединения нами проведены некоторые анализы над полученными продуктами. Известно что, при сплавлении щелочных солей бензол- и нафталин-1-сульфокислот с формиатом натрия они превращаются в соли соответствующих карбоновых кислот. Эта реакция характерна не только для ароматических, но и для алифатических сульфокислот. Если исходное вещество является свободной кислотой, то при добавлении едких щелочей и сплавлении происходит следующая реакция:



Вследствие неизбежного частичного термического распада эта реакция не имеет практического значения для препаративных целей. Тем не менее она может быть с успехом использована для быстрого обнаружения сульфокислот, так как образующийся сульфат щелочного металла, стабильный в условиях опыта, или газообразную сернистую кислоту, выделяющуюся из сульфита при подкислении, можно обнаружить даже в очень малых количествах. Для их обнаружения рекомендуется пользоваться реакцией с ферри-феррицианидным раствором, приводящей к образованию берлинской лазури.

При сплавлении с формиатом натрия сульфиновые кислоты и сульфоны реагируют аналогично сульфокислотам. Хотя сульфоны еще не исследованы, весьма вероятно, что в условиях опыта с ними также будет образовываться сульфит щелочного металла.

Реакцию проводят в следующем порядке: немного твердого вещества или каплю водного раствора помещают в пробирку и выпаривают досуха вместе с каплей щелочного раствора формиата натрия. Остаток нагревают на голом пламени горелки в течение примерно 30 сек., т.е. до появления серого оттенка, указывающего на обугливание. После охлаждения остаток подкисляют серной кислотой (1:1) и закрывают



POLAND



POLAND

прибор пробкой, на шариковый отросток которой нанесена капля ферри-феррицианидного реагента. В присутствии сульфокислоты или других реагирующих продуктов висящая на пробке капля окрашивается в синий цвет. При перенесении капли на капельную пластинку ясно видна даже очень слабая окраска.

Этой реакцией обнаружены:

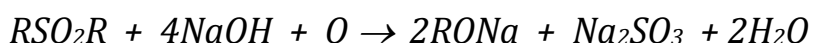
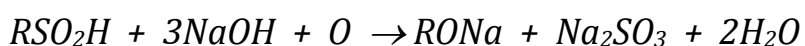
|  |      |
|--|------|
| Нафталиндисульфокислоты (1,4; 1,5; 2,6)    | 2,5  |
| Нафтолдисульфокислота (2, 6, 8)            | 2,5  |
| Диоксинафталиндисульфокислота (1, 8, 3, 6) | 1    |
| Нафтиламинсульфокислоты (1,3; 2,6)         | 2,5  |
| Нафтиламинндисульфокислота (2, 3, 6)       | 1    |
| Диоксинафталинсульфокислота (2, 3, 6)      | 5    |
| Сульфаниловая кислота                      | 1    |
| Таурин аминокэтансульфокислота             | 0,25 |

Положительную реакцию дали также сульфосалициловая кислота, Конго красный, сульфациридин, сульфаметазин, сульфонал, трионал.

В классическом способе получения фенолов сплавлением ароматических сульфокислот со щелочью образуется сульфат щелочного металла. В основу реакции обнаружения ароматических сульфокислот положено обнаружение сульфита. Однако сульфит щелочного металла получается не только при щелочном плавлении ароматических сульфокислот; он может образоваться и из алифатических сульфокислот, а также из амидов ароматических и алифатических сульфокислот. При щелочном плавлении различных веществ протекают следующие реакции, где R-алкил или арил:



(N-замещенные сульфонамиды образуют амины вместо аммиака).

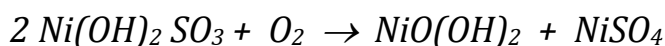
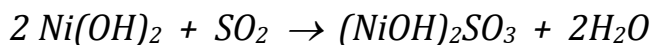


Образование сульфита при щелочном плавлении характерно для соединений, содержащих окисленную, т.е. четырех- и шестивалентную серу. Эти соединения можно отличать по их различной растворимости в сочетании с результатами щелочного плавления. Например, сульфокислоты и их щелочные соли растворимы в воде, в то время как сульфонамиды нерастворимы в воде и в кислотах. Как видно из



уравнений (2) и (3), сульфонамиды отличаются от сульфонов только тем, что дают при щелочном плавлении аммиак или амины. Следует отметить, что в этом отношении при щелочном плавлении амиды карбоновых кислот ведут себя аналогично сульфонидам. Сульфоновые кислоты можно обнаружить по их способности осаждаться из растворов в минеральных кислотах при добавлении хлорида железа (III). Хотя эта реакция не очень чувствительна, ее можно использовать для отличия сульфоновых кислот от сульфокислот.

Для обнаружения сульфита, образующегося при щелочном плавлении органических соединений, содержащих четырех- и шестивалентную серу, можно использовать все методы, выделяемой кислотами из сульфитов щелочных металлов. Особенно пригодна реакция образования черного оксигидрата никеля (IV) на зеленой гидроокиси никеля (II) при взаимодействии с двуокисью серы. При этом происходит самоокисление двуокиси серы, способствующее в свою очередь окислению  $Ni(OH)_2$  в  $NiO(OH)_2$ , которое обычно протекает только под действием окислителей. Возможно, что при действии двуокиси серы на  $Ni(OH)_2$  вначале образуется основной сульфит, в котором катионный и анионный компоненты далее окисляются кислородом воздуха по схеме:



Образование  $NiO(OH)_2$  легко установить по почернению или посерению зеленого осадка  $Ni(OH)_2$ . Следы  $NiO(OH)_2$  можно обнаружить капельной реакцией с бензидином: появляется синяя окраска (бензидиновая синь).

Нужно отметить, что при щелочном плавлении содержащих двухвалентную серу органических соединений: тиофенолов, тиоспиртов, тиоэфиров, дисульфидов, тиокетонов, образуется сульфид. При подкислении последнего выделяется сероводород и зеленая гидроокись никеля превращается в черный сульфид никеля, который может быть ошибочно принят за черный  $NiO(OH)_2$ . По этим причинам лучше предварительно провести щелочное плавление, дать массе охладиться, добавить кислоту и определить наличие сероводорода в газе с помощью индикаторной бумаги, смоченной ацетатом свинца. Если индикаторная бумага не темнеет или не буреет, то описанный ниже способ служит надежным методом обнаружения окисленной серы в органических соединениях. Если проба с ацетатом свинца положительна, то из



POLAND



POLAND

исследуемого вещества нужно удалить сернистые соединения – тиофенолы, тиоспирты, тиокетоны, для чего водный раствор или суспензию исследуемого вещества нагревают с карбонатом свинца. Осадок  $PbS$ - $PbCO_3$  отделяют фильтрованием или центрифугированием, фильтрат выпаривают и определяют в сухом остатке окисленную серу.

Реакции проводили в следующем порядке. Небольшое количество твердого вещества или остаток после выпаривания одной капли исследуемого раствора нагревают с крупинкой едкого натра в пробирке из тугоплавкого стекла с шариком емкостью 3 мл на маленьком пламени до расплавления смеси. После охлаждения плав растворяют в 2 каплях воды, добавляют 1-2 капли концентрированной соляной кислоты и убеждаются, что реакция кислая по лакмусовой бумаге. Стенки пробирки смывают водой, края тщательно вытирают досуха и накрывают пробирку фильтровальной бумагой, пропитанной суспензией зеленого  $Ni(OH)_2$ . Затем шарик пробирки погружают на несколько минут в горячую воду, чтобы ускорить выделение двуокиси серы. В присутствии сульфита зеленая окраска переходит в черную или серую. Для обнаружения очень малых количеств сульфита лучше смочить гидроокись никеля раствором бензидина в уксусной кислоте; в присутствии даже следов  $NiO(OH)_2$  появляется синее окрашивание.

Открываемые минимумы, полученные этой реакцией, приведены в табл.1

Таблица 1

Обнаружение сульфо- и сульфиновых кислот плавлением со щелочью

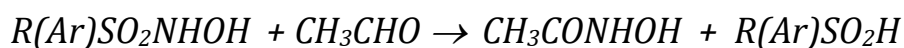
| Название  | Формула   | Открываемые минимум $\gamma$ |
|---|---|------------------------------|
| Кислая калиевая соль бензолдисульфокислоты            | $C_6H_4(SO_3H)(SO_3K) (1,4)$  | 5                            |
| Кислая нариевая соль $\beta$ -нафталиндисульфокислоты | $C_{10}H_6(SO_3H)(SO_3Na) (2,7)$  | 3                            |
| Кислая натриевая соль оксихинолиндисульфокислоты      | $C_9H_4N(OH)(SO_3H)(SO_3Na) (8,7,5)$  | 20                           |
| Сульфаниловая кислота                                 | $C_6H_4(NH_2)(SO_3H) (1,4)$   | 12                           |
| О-Бензальдегидсульфокислота                           | $C_6H_4(CHO)(SO_3H) (1,2)$  | 12                           |
| Тартразин   | $  \begin{array}{c}  HOOC - C = N \quad \quad \quad NC_6H_4SO_3H \\  \quad \quad \quad   \quad \quad \quad / \\  HO_3SC_6H_4NHN = C - C = O  \end{array}  $ | 12                           |
| Метионат калий  | $CH_2(SO_3K)_2$   | 6                            |





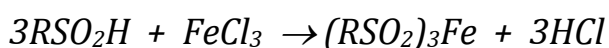
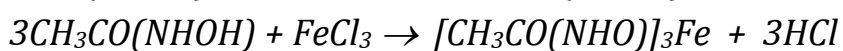
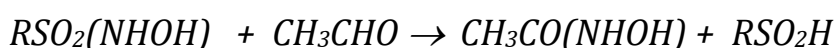
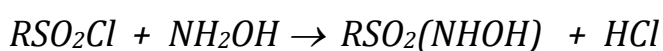
|                                       |                                 |    |
|---------------------------------------|---------------------------------|----|
| Камфсульфокислота                     | $C_{10}H_{15}OSO_3H$            | 5  |
| $\alpha$ -Бромкамфорсульфокислота     | $C_{10}H_{14}OBrSO_3H$          | 14 |
| Бензолсульфиновая кислота             | $C_6H_5SO_2H$                   | 6  |
| $\alpha$ -Нафталинсульфиновая кислота | $C_{10}H_7SO_2H$                | 12 |
| Сульфонал                             | $(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2$       | 6  |
| Трионал                               | $(CH_3)(C_2H_5)C(SO_2C_2H_5)_2$ | 10 |

Обнаружение переводом в соль железа (III) ацетогидроксамовой кислоты. Сульфокислоты могут быть переведены в сульфогидроксамовые кислоты, которые при реакции с ацетальдегидом в присутствии щелочи образуют ацетогидроксамовую и сульфиновую кислоты:



При добавлении хлорида железа (III) к слабокислому раствору этих кислот образуются красный растворимый гидроксамат железа (III) и оранжево-красный нерастворимый сульфид железа (III).

Вначале добавлением тионилхлорида сульфокислоту переводят в сульфохлорид, который при действии гидроксиламина переходит в сульфогидроксамовую кислоту. Сульфогидроксамовая кислота образует с ацетальдегидом ацетогидроксамовую и сульфиновую кислоты, которые, как указано, реагируют с хлоридом железа (III). Весь процесс можно представить следующим образом:



где R-алкил или арил.

Несмотря на сложность последовательно протекающих реакций метод определения относительно прост.

Небольшое количество твердого вещества или остаток после испарения капли раствора выпаривают в микротигле с несколькими каплями тионилхлорида. Полученный продукт обрабатывают 2 каплями насыщенного спиртового раствора гидрохлорида гидроксиламина и каплей ацетальдегида, после чего раствор подщелачивают 5%-ным раствором карбоната натрия. Через непродолжительное время смесь



подкисляют 0,5 н. соляной кислотой и добавляют каплю разбавленного водного раствора хлорида железа (III).

Возникает бурое или фиолетовое окрашивание или появляется осадок.

Если исследует соль сульфокислоты, то перед обработкой хлоридом тионила пробу выпаривают с соляной кислотой. Красители, окраска которых затрудняет наблюдение изменения окраски, легко разложить несколькими каплями бромной воды.

Этой реакцией обнаружены:

Бензолсульфохлорид  $C_6H_5SO_2Cl$  12

Нафталин-2-сульфокислота  $C_{10}H_7SO_3H$  20

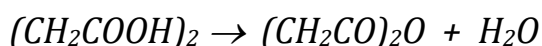
Сульфаниловая кислота  $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$  (1,4) 25

Кислая калиевая соль п-бензолдисульфокислоты  
 $C_6H_4(SO_3K)(SO_3H)$  10

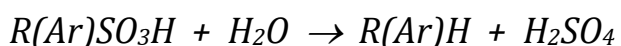
Гелиантин  $(CH_3)_2NC_6H_4N=NC_6H_4SO_3Na$  30

Аш-кислота  $C_{10}H_4(NH_2)(OH)(SO_3H_2)$  (1, 8, 3, 6) 15

Обнаружение сульфокислот пирогидроллизом. При нагревании янтарной кислоты до температуры, превышающей температуру ее плавления ( $189^\circ$ ), образуется янтарный ангидрид:



Вода, образующаяся при такой дегидратации в виде перегретого пара, при контакте с некоторыми органическими соединениями вызывает их гидролитическое разложение (пирогидролиз), не осуществимое в растворах. К таким реакциям относится гидролиз за которым следует восстановление



Образующейся серной кислоты до сернистой. Расплавленная фталевая кислота ( $t.пл. 230^\circ$ ) также отдает воду и образует ангидрид. Она тоже способна вызвать пирогидролиз такого типа, который вызывается плавлением с янтарной кислотой. Участие сульфокислот в пирогидроллизе можно выявить по образованию сернистой кислоты, которая образует берлинскую лазурь из раствора ферри-феррицианида. Эту реакцию можно использовать для обнаружения сульфокислот.

При выполнении этой реакции необходимо, чтобы отсутствовали соединения, образующие летучие вещества, оказывающие восстанавливающее действие при пирогидроллизе. В этой связи следует особо упомянуть тиосоединения, легко замещающие группы  $-SH$  на  $-OH$ . Их



POLAND



POLAND

присутствие легко установить по почернению бумаги, пропитанной ацетатом свинца, которую держат над плавом янтарной или фталевой кислоты.

Небольшое количество твердого исследуемого вещества или каплю его раствора смешивают в микропробирке с несколькими граммами янтарной или фталевой кислоты, после чего, при необходимости, удаляют растворитель. Пробирку погружают в глицериновую баню, нагретую до 200°. Отверстие пробирки накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной раствором ферри-феррицианида, и повышают температуру бани до 250°. На положительную реакцию указывает появление синего пятна на бумаге.

Этой реакцией обнаружены:

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 1-Нафтол-4-сульфо кислота          | 10 |
| Бензолсульфо кислота               | 15 |
| 1-Нафтиламин-4-сульфо кислота      | 5  |
| Сульфосалициловая кислота          | 10 |
| 2-Аминоэтансульфо кислота (таурин) | 20 |
| Конго красный                      | 1  |