

С. Г. БОГДАНОВ и С. Е. КРАСИКОВ

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ГИДРОХИНОНА,
p-АМИНОФЕНОЛА И *p*-МЕТИЛАМИНОФЕНОЛА КОМПЛЕКСНЫМИ
ХЛОРИДАМИ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ИРИДИЯ

Кольтгоф (1) титровал гидрохинон бихроматом калия в растворе 1—1.5 *N* серной кислоты, применяя в качестве электрода платиновую сетку. Фурман (2), титруя гидрохинон сульфатом церия в растворе 0.5—2.5 *N* серной и соляной кислоты, получил весьма хорошие результаты. Скачок потенциала 0.25—0.35 вольта на 0.05 мл 0.1 *N* раствора сульфата церия.

Данных о применении потенциометрического титрования для количественного определения *p*-аминофенола и *p*-метиламинофенола, насколько нам известно, в литературе нет.

При титровании органических веществ по методу окисления часто встречается затруднение, которое заключается в том, что окисление титруемого вещества идет в нескольких направлениях и образуется при этом ряд различных продуктов, почему применение данной реакции окисления для количественного определения становится невозможным.

Выбор окислителей, количественно окисляющих титруемое вещество до некоторой определенной стадии, составляет часто специальную задачу, особенно при окислении органических веществ. В органической химии укоренился термин «мягкие окислители» в отношении тех из них, которые, окисляя вещество до определенной стадии, не производят одновременно с этим более глубокого изменения молекулы окисляемого вещества.

Будет ли данный окислитель обнаруживать свое действие на вещество как «мягкий окислитель», не всегда можно решить, руководствуясь лишь величиной его окислительно-восстановительного потенциала. Так, например, KMnO_4 , как известно, производит далеко идущее окисление молекулы гидрохинона, образуя при этом целый ряд продуктов. В аналогичных условиях сульфат церия (2) количественно окисляет гидрохинон лишь до хинона. Между тем потенциалы обоих окислителей близки по величине, а именно: $E_0 = 1.63$ вольта для KMnO_4 и $E_0 = 1.45$ вольта для сульфата церия. Конант (3) и Физер (4) для окисления аминофенолов применяли $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Mo}(\text{CN})_8$, причем с помощью этих окислителей достигалось обратное окисление упомянутых веществ до соответствующих хинониминов.

Мы полагали, что и другие комплексные окислители, сходные с перечисленными выше комплексными цианидами, будут также окислять гидрохинон, *p*-аминофенол и *p*-метиламинофенол до хинона и хинониминов и этим можно будет воспользоваться для количественного титрования.

Давно уже известны соединения иридия, отвечающие четырехвалентному и трехвалентному состоянию этого металла, и переход между ними при реакциях окисления-восстановления. Некоторые из этих реакций изучены количественно. Так, например, реакция восстановления иридата иодидом калия была использована И. Делепином (7) для количественного определения четырехвалентного иридия. Ву и Иост (8,9) проверили метод, предло-

женный Делешном, и, кроме того, разработали электрометрический способ определения комплексных соединений четырехвалентного иридия с помощью $TiCl_3$ как восстановителя. А. Гринберг (6) и Т. Птицын, применяя потенциометрический метод, титровали соли четырехвалентного иридия солью Мора и соли трехвалентного иридия перманганатом. Эти же авторы указывают, что окислительно-восстановительный потенциал системы $[IrCl_6]^{--} \rightarrow [IrCl_6]^{---}$ имеет величину порядка 0.950 вольта, и в своем исследовании потенциала той же системы в растворах HCl дают значение нормального потенциала, равное 1.026 вольта при 20° .

Исходя из всего этого, мы попытались применить для титрования наших веществ соли четырехвалентного иридия в виде комплексных хлоридов, отвечающих формуле Me_2IrCl_6 . Нами применялись хлороиридаты аммония и калия. Последние были получены специальными методами (5). Принимая во внимание методику приготовления и аналитические испытания, мы считали, что применявшиеся нами $(NH_4)_2IrCl_6$ и K_2IrCl_6 являются веществами чистыми и рассчитывали титр их, исходя из навески.

В виду малой растворимости $(NH_4)_2IrCl_6$ и K_2IrCl_6 мы применяли разбавленные растворы, порядка $0.01N$. Титрование производилось на обычной компенсационной установке. Электродом сравнения служил насыщенный каломелевый электрод, индикаторным электродом — электрод из платиновой жести. Во время титрования раствор энергично перемешивался мешалкой. Титрование велось как на воздухе, так и в токе CO_2 ; результаты в обоих случаях получались тождественные.

ТИТРОВАНИЕ ГИДРОХИНОНА

Для титрования был взят чистый препарат гидрохинона фирмы «Кальбаум». Навеска гидрохинона растворялась в 1 л воды, и из этого количества для титрования отбиралось пипеткой 10 мл. Титрование было проведено в воде и в $0.1N HCl$. Один опыт в водном растворе дан в табл. 1.

Таблица 1

10 мл $0.01132N$ раствора гидрохинона в 75 мл воды титруется $0.01132N$ раствором хлороиридата аммония

Иридата, мл	8.80	9.70	(9.85)	(9.95)	10.05	10.17	10.25
Э. д. с., mV	327	336	353	380	490	523	537

Как видно, максимум изменения э. д. с. лежит между 9.95 и 10.05 мл раствора иридата. Потенциал при титровании в воде устанавливается быстро, только вблизи эквивалентного пункта (значения в скобках) наблюдается падение э. д. с., достигающее $1-2$ mV в минуту. После прибавления первой же капли избыточного количества иридата значения потенциала становятся уже устойчивыми.

При этом также наблюдается переход окраски раствора к светлозеленоватой, свойственной комплексным хлоридам трехвалентного иридия, от желто-коричневой, характерной для иона $[IrCl_6]^{--}$. Это изменение окраски настолько характерно, что, наряду с резким изменением э. д. с., может служить указанием эквивалентного пункта. В табл. 2 приводятся результаты ряда титрований гидрохинона. Во всех случаях 10 мл гидрохинона разбавляются 75 мл воды или $0.1N HCl$. В табл. 3 суммированы результаты титрования иридата гидрохиноном.

Скачок потенциала при титровании гидрохинона в воде равен 0.12 вольта на 0.1 мл $0.01N$ раствора иридата, в $0.1N HCl$ — 0.03 вольта.

Таблица 2

Взято 0.009823 <i>N</i> раствора гидрохинона	10 мл	10 мл	10 мл
Идет на титрование 0.009130 <i>N</i> раствора K_2IrCl_6 . . .	10.85	10.8	10.75
Должно идти K_2IrCl_6 10.76 мл	+ 0.09	+ 0.04	+ 0.01

Таблица 3

Взято 0.01132 <i>N</i> раствора придата	10 мл	10 мл	10 мл
Титруется 0.01132 <i>N</i> гидрохиноном	9.99	9.93	9.90
Разница по сравнению с теоретическим количеством гидрохинона	- 0.01	- 0.07	- 0.10

ТИТРОВАНИЕ *p*-АМИНОФЕНОЛА и *p*-МЕТИЛАМИНОФЕНОЛА

При окислении этих веществ «мягкими окислителями» получаются, как известно, весьма нестабильные *p*-хинонамин и *p*-метилхинонимин. Представляло интерес исследовать, будет ли окисление хлороиридатом *p*-аминофенола и *p*-метиламинофенола протекать количественно, несмотря на дальнейшие изменения, к которым способны хинонимины. Наблюдения показали, что после прибавления к раствору порции окислителя устойчивых значений э. д. с. не получается и потенциал, отвечающий органической окислительно-восстановительной системе, падает со скоростью 1—2 мВ в минуту, становясь более электроотрицательным. Казалось, что в результате вторичных изменений в системе, которые обуславливают это изменение э. д. с., следовало ожидать смещения эквивалентного пункта. Целым рядом опытов, при которых, после прибавления каждой порции окислителя, изменение э. д. с. наблюдалось в течение 5—10 мин., так что титрование растягивалось на 1—1.5 часа, было установлено, что скачок потенциала в пределах точности наших измерений приходится на такое же количество окислителя, как и при быстром титровании, и отвечает рассчитанному эквивалентному пункту (см. табл. 5).

Таблица 4

$(NH_4)_2IrCl_6$ 0.4419 г на 100 мл (0.01*N*);
p-аминофенол 0.7903 г на 1 л (0.01*N*).
 Взято 10 мл *p*-аминофенола и приливается к нему 75 см³
 0.1*N* раствора HCl.

Опыт № 1		Опыт № 2	
$(NH_4)_2IrCl_6$, мл	э. д. с., mV	$(NH_4)_2IrCl_6$, мл	э. д. с., mV
5.0	394.	1.0	359
7.0	398	3.0	388
9.0	409	5.0	395
9.5	412	7.75	404
9.7	415.5	8.80	409.5
9.8	420	9.8	422
9.90	427	9.9	432
9.95	451	10.0	460
10.10	528	10.1	507
10.20	545	10.2	533
10.30	553	10.3	555
		10.6	574

Таблица 5

$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 0.4419 г на 100 мл (0.01N);
p-метиламинофенол 0.8606 г на 1 л (0.01N).
 Титруется 10 мл *p*-метиламинофенола в 75 мл воды.

Опыт № 1		Опыт № 2		Опыт № 3	
$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, мл	э.д.с., mV	$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, мл	э.д.с., mV	$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, мл	э.д.с., mV
9.05	343	5.0	312	9.0	354
9.45	352	6.0	310	9.4	362
9.55	354	7.0	315	9.5	365
9.65	357	8.0	324	9.6	367
9.75	362	9.3	343	9.7	370
9.85	365	9.4	345	9.8	376
9.95	373	9.5	347	9.9	384
10.00	391	9.6	349	10.0	416
10.15	505	9.7	352	10.1	516
10.25	530	9.8	355	10.2	536
10.35	542	9.95	359	10.3	546
10.45	550	10.00	372	10.4	550
10.55	553	10.15	505		
		10.25	535		
		10.35	540		
Титрование закончено в 18 мин.		Титрование закончено в 50 мин.		Титрование закончено в 10 мин.	

Так же, как и при титровании гидрохинона, первое избыточное количество придата обуславливает устойчивость потенциала и вызывает изменение окраски.

В виду того что значения потенциала, отвечающие точкам, лежащим на ветви кривой титрования до эквивалентного пункта, меняются, вычислить потенциал эквивалентного пункта нельзя. Однако резкость скачка при конце титрования не оставляет сомнения и в его положении.

Мы работали с препаратом сернокислого *p*-аминофенола достаточно высокой чистоты. Применявшийся *p*-метиламинофенол был фирмы «Кальбаум»

В табл. 4 приведены результаты титрования *p*-аминофенола, а в табл. 5 — данные, полученные при титровании *p*-метиламинофенола.

Скачок потенциала при титровании *p*-метиламинофенола и *p*-аминофенола в воде равен 0.1—0.13 вольта на 0.1 мл 0.01N придата. Скачок потенциала в 0.1N HCl не превышает 0.053 вольта.

Как видно из приведенных данных титрования, реакция окисления придатом гидрохинона, *p*-аминофенола и *p*-метиламинофенола протекает количественно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kolthoff J. M. Rec. trav. Chim. 45, 745 (1926).
2. Furmann N. H. and Wallace I. H., J. Am. Chem. Soc. 52, 1443 (1930).
3. Conant J. B. and Psett M. F. J. Am. Chem. Soc. 48, 3178 (1936).
4. Fieser I., J. Am. Chem. Soc. 52, 4315 (1930).
5. Изв. Инст. по изучен. платины и др. благородн. металлов, вып. 5, 191 (1927).
6. Там же, вып. 12., 133 (1935).
7. Deleraine M. Ann. chim. 7, 277 (1917).
8. Wou S. C. and Jost. J. Am. Ch. Soc. 53, 884 (1931).
9. Wou S. C., J. Am. Ch. Soc. 53, 469 (1931).

Поступило в редакцию
15 апреля 1938 г.

Гос. оптический институт
Институт общей и неорг. химии
Академии Наук СССР