

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3 — 1959

И. П. АЛИМАРИН, Д. И. КУЗНЕЦОВ

К ВОПРОСУ ОБ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ БЕНЗОЛСУЛЬФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ароматические сульфониновые кислоты — бензолсульфиновая, α -нафталинсульфиновая и другие — ценные реагенты для количественного определения и отделения металлов 4-й группы периодической системы от сопутствующих элементов [1—7]. Поскольку применение арилсульфиновых кислот в аналитической химии требует всестороннего знания их свойств (поведения в растворе, отношения к восстановителям и окислителям и т. п.), то представляло интерес изучить эти свойства и найти наиболее подходящие условия для аналитического применения этих кислот.

В настоящей работе изучались окислительно-восстановительные свойства сульфониновых ароматических кислот, главным образом на примере бензолсульфиновой кислоты, и определялись оптимальные условия использования этих кислот в аналитических целях.

Окислительные свойства сульфониновых кислот сравнительно мало изучены, несмотря на то, что другие свойства их уже давно описаны в литературе. Например, подробно изучено диспропорционирование этих кислот в кислом (особенно в солянокислом) растворе при комнатной или повышенной температурах [8, 9]:



Описано также окисление бензолсульфиновой кислоты перманганатом калия в ледяной уксусной кислоте [10]. В книге Губена-Вайла «Методы органической химии» приведен целый ряд химических реакций сульфониновых кислот, их солей и производных [8].

Температура плавления. Сведения о температурах плавления сульфониновых кислот весьма разноречивы. Так, например, т. пл. бензолсульфиновой кислоты, по сведениям различных авторов, может быть равной 83—84° [11], 85° [1], 81° [12]; т. пл. α -нафталинсульфиновой кислоты 84—85° [13], 82° и 85° [14], 98—99° [1], 102° [12], 105° [15]. Однако надо заметить, что некоторые авторы определяли температуры плавления

ления указанных кислот, по-видимому, неправильно. Мы установили, что т. пл. бензолсульфиновой кислоты равна 64,5—65°, а т. пл. α -нафталинсульфиновой равна 87°. Надо полагать, что причина расхождения в температурах плавления сульфидных кислот, определенных разными авторами, заключается в разных условиях подготовки образца. В литературе, к сожалению, почти ничего не упоминается об этих условиях, но во всяком случае известно, что сульфидные кислоты перед определением температуры плавления выдерживаются 1—2 дня в эксикаторе над сильно водоотнимающим средством. Несмотря на литературные данные об устойчивости сульфидных кислот в эксикаторе [16], мы придерживаемся точки зрения Е. Н. Гурьяновой и Я. К. Сыркина [12], которые считают, что арилсульфидные кислоты при стоянии в эксикаторах над сильными осушителями претерпевают разложение. Кстати, нетрудно заметить, что бензолсульфиновая кислота в условиях подготовки ее образца для определения температуры плавления, указанных в работе Барнарда [17] (выдерживание в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 при 0° в течение 1 дня), подвергается частичному разложению, что должно привести к ошибочным результатам (по данным Барнарда, т. пл. бензолсульфиновой кислоты равна 83—84°). Интересно отметить, что в первых работах по получению и изучению сульфидных кислот [11] для бензолсульфиновой кислоты приводилась т. пл. 68—69°, которая впоследствии была объявлена ошибочной; кроме того, другие авторы [18] приводят т. пл. 66—67° для ангидрида бензолсульфиновой кислоты (вероятно, принимая за него бензолсульфиновую кислоту), который вряд ли может существовать в устойчивой форме и должен быстро диспропорционировать.

Нами было поставлено несколько опытов по изучению поведения бензолсульфиновой кислоты в эксикаторах в атмосфере инертного газа (1) и в атмосфере воздуха (2); в качестве осушителя в обоих случаях использовалась концентрированная серная кислота. Кроме того, было изучено поведение α -нафталинсульфиновой кислоты в эксикаторе в атмосфере воздуха (осушителем также являлась концентрированная серная кислота). Изменение температуры плавления указанных кислот в зависимости от времени пребывания в эксикаторе представлено в табл. 1.

Таблица 1

| Время в часах | Температура плавления, град. | | |
|---------------|------------------------------|----------|---------------------------------------|
| | бензолсульфиновая кислота | | α -нафталинсульфиновая кислота |
| | 1 | 2 | |
| 3 | 66—67 | 70—73 | 87 |
| 6 | 68—70 | 78—80 | 87—88 |
| 24 | 72—74 | жидкость | 89—90 |
| 48 | жидкость | — | 92—93 |
| 72 | — | — | 94—95 |
| 96 | — | — | 94—96 |

Из данных табл. 1 можно видеть, что т. пл. образца бензолсульфиновой кислоты, хранившейся в эксикаторе, наполненном инертным газом (1), уже через 6 часов увеличивается на несколько градусов;

еще сильнее она увеличивается в атмосфере воздуха (эксикатор 2), где через 1—2 дня она превращается в жидкость, затвердевающую через несколько дней; такой же процесс наблюдается и в инертной атмосфере, хотя и несколько медленнее.

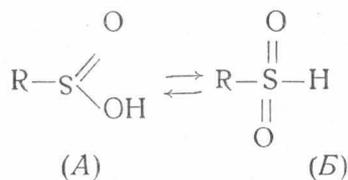
Оставленные на 6 месяцев в эксикаторах 1 и 2 в тех же условиях другие образцы бензолсульфиновой кислоты (равные по весу) имели интервалы плавления 85—122° (в инертной атмосфере) и 104—140° (в атмосфере воздуха), что говорит об ускоренном изменении бензолсульфиновой кислоты в присутствии кислорода воздуха. После перенесения образцов в воду на 2 дня (для создания одинаковых окислительных условий), отфильтровывания и высушивания образующейся смеси веществ вновь определялись интервалы плавления, которые имели близкие значения: 129—172° и 130—174° соответственно, причем нерастворимая фракция составляла соответственно 36,88% и 36,44% от веса смеси веществ, извлеченных из эксикаторов.

Изменения, происходящие с бензолсульфиновой кислотой в эксикаторах, можно объяснить сложным процессом диспропорционирования сульфоновых кислот (см. раздел «Свойства») и окисления их кислородом воздуха до нерастворимого продукта—дисульфона ($C_6H_5-SO_2-SO_2-C_6H_5$), причем диспропорционирование преобладает. Наши опыты показали, что бензолсульфиновая кислота в эксикаторах изменяется, а это приводит к искажению результатов по идентификации ее по температуре плавления. Нами найдены наиболее подходящие условия подготовки образцов сульфоновых кислот для определения их температуры плавления: высушивание на воздухе при перемешивании палочкой свежесажженной кислоты в течение 1—2 часов и помещение ее на 1—2 часа в эксикатор над хлористым кальцием.

В литературе указан метод идентификации сульфоновых кислот в виде солей таллия $R-SO_2TlCl_2$ [19], но этот метод неудобен и мало оправдывает себя на практике, поэтому наиболее приемлемой и практичной остается идентификация сульфоновых кислот по их температуре плавления.

Нами были определены температуры плавления образцов бензолсульфиновой кислоты, полученных с разных химических заводов; в одном случае т. пл. равнялась 64,5—65°, в другом — 65°.

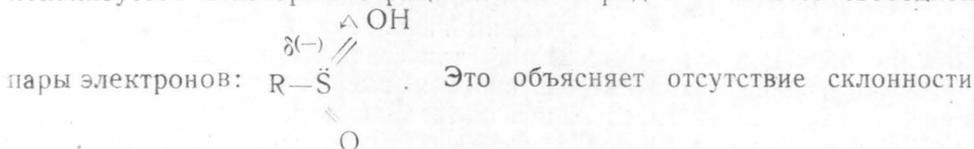
Свойства. Во многих литературных источниках [3, 8, 20] указывается на существование сульфоновых кислот в двух равновесных таутомерных формах:



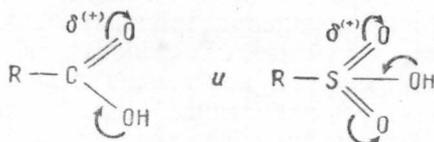
Некоторые авторы [21] считают, что А-форма существует в кислой, а В-форма в щелочной среде. Е. Н. Гурьянова и Я. К. Сыркин [12] предполагают, что в твердом виде сульфоновая кислота имеет строение В, а в растворе существует равновесие таутомерных форм. Детони и Хаджи отмечают, что сульфоновые кислоты существуют главным

образом в виде формы *A* и, по-видимому, образуют за счет объединения нескольких сульфидных групп в цепь полимеры более высокого порядка, чем два [22].

При рассмотрении этих таутомерных форм сульфидных кислот с электронной точки зрения обращает на себя внимание тот факт, что в случае *A*-формы (учитывая сопряжение связей в сульфидной группе и не принимая во внимание влияние радикала *R*) на атоме серы локализуется некоторый отрицательный заряд $\delta^{(-)}$ за счет свободной



сульфоксигруппы к сильному притягиванию электронов, как это имеет место в карбонильной группе или сульфогруппе (а также сульфонной), в которых атомы углерода и серы не имеют свободных электронов. На этих атомах за счет сопряжения связей локализуется некоторый положительный заряд $\delta^{(+)}$:

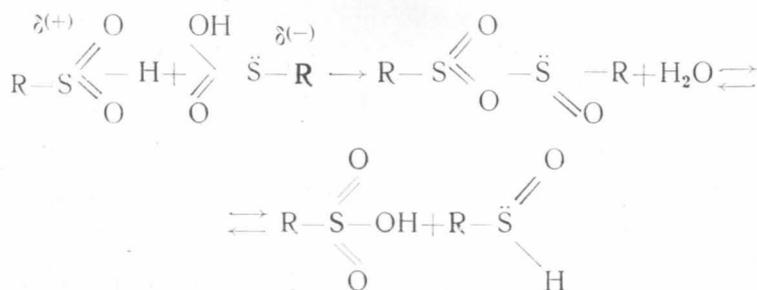


Такой же эффект надо ожидать в случае *B*-формы, в которой атом серы шестивалентен и не несет свободной пары электронов. Это приводит к заключению, что *A*-форма имеет склонность к окислению, к взаимодействию с акцепторами электронов, в частности с катионами, в то время как *B*-форма склонна к реакциям конденсации по сульфидной группе, которая обычно в результате реакции становится сульфонной группой [8].

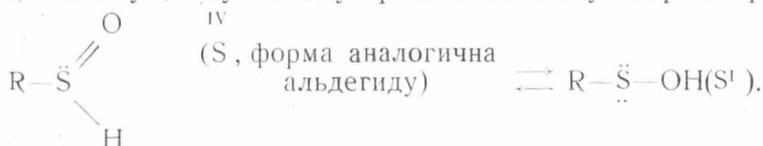
Если принимать во внимание влияние радикала *R*, то совершенно очевидно, что алкил должен повысить электронную плотность на атоме серы, а арил несколько понизить ее (в зависимости от числа конденсированных ядер, а также расположения и характера заместителей в ароматическом ядре), оттягивая на себя свободную пару электронов атома серы. Повышение электронной плотности на атоме серы в сульфидной группе в значительной мере облегчает окисление этой группы, что подтверждается малой устойчивостью алифатических сульфидных кислот (следовательно, последние не представляют интереса для их аналитического применения в качестве осадителей). Напротив, повышенная устойчивость ароматических сульфидных кислот, которая может быть объяснена некоторым сдвигом свободной электронной пары в сторону ароматического ядра за счет сопряжения с ним, обнадеживает в отношении их аналитического использования, что и подтверждается практикой. Более точно решить вопрос об индукционном влиянии и влиянии эффекта сопряжения для ароматических сульфидных кислот можно с помощью изучения влияния заместителей, введенных в ароматическое ядро, содержащее сульфидную группу.

Если рассмотреть процесс диспропорционирования сульфидных кислот с этой же точки зрения, то есть на основе электронного строения их сульфидных групп, то кажется очевидной возможность дис-

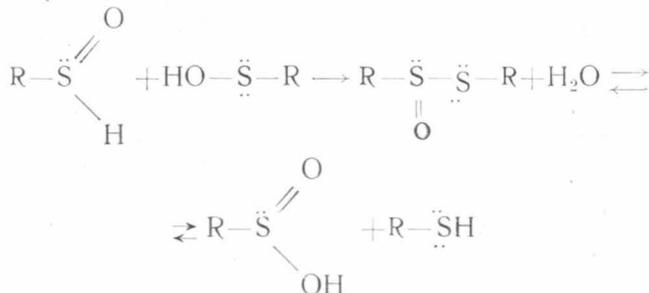
пропорционирования только при наличии обеих таутомernih форм сульфидной кислоты; причем, если предположить, что в растворе существует лишь *B*-форма, то она должна сначала превратиться в *A*-форму, которая взаимодействует с *B*-формой (или, наоборот, *A*-форма превращается в *B*-форму и т. д.). Первая стадия диспропорционирования может быть представлена так:



(Следует отметить, что сульфидная кислота может подвергаться диспропорционированию как в свободном состоянии, так и в любой среде.) Образующаяся в первой стадии процесса сульфидная кислота, вероятно, тоже существует в двух равновесных таутомernih формах:



Такое предположение объясняет появление $\text{R}-\text{SH}$ во второй стадии процесса, который приводит к образованию тиолсульфоната $\text{R}-\text{SO}_2-\text{S}-\text{R}$:



Поскольку диспропорционирование происходит с отщеплением молекулы воды, то следует ожидать, что сухие соли сульфидных кислот, даже в случае наличия у них таутомernih форм *A* и *B* (хотя такие формы с электронной точки зрения вряд ли имеют место для сухих и нерастворимых солей сульфидных кислот), не должны иметь склонности к диспропорционированию, что подтверждается высокой устойчивостью сухих и нерастворимых солей сульфидных кислот.

На примере бензолсульфидной кислоты и α -нафталинсульфидной кислоты нами была изучена устойчивость как самих кислот, так и их солей в сухом виде, а также в кислых и щелочных растворах. Было установлено, что сухие щелочные и аммонийные соли не разлагаются даже при длительном стоянии; сухие сульфидные кислоты при стоянии диспропорционируют (надо заметить, что в этом отношении α -нафталинсульфидная кислота более устойчива, чем бензолсульфидно-

вая кислота: последняя при стоянии через 1—2 дня превращается в жидкость, первая же остается твердой). В растворе свободные кислоты диспропорционируют быстрее. Количество бензолсульфинат- и α -нафталинсульфинат-ионов в растворах их солей после стояния в течение известного времени определялось титрованием с помощью перманганата калия в 1 н. растворе серной кислоты. Как далее будет показано, эта реакция носит индуцированный характер и не стехиометрична; однако, несмотря на это, ее можно использовать для относительной полуколичественной оценки количества сульфинат-иона, проводя титрование в одинаковых условиях (при тех же объеме, кислотности и нормальности раствора перманганата калия). В каждом случае брали 5 мл раствора аммонийной соли бензолсульфиновой кислоты (около 11 мг в мл) или такое же количество раствора аммонийной соли α -нафталинсульфиновой кислоты (около 2 мг в мл), затем добавляли 5 мл 2 н. раствора серной кислоты и титровали 0,09884 н. раствором перманганата калия до тех пор, пока розовая окраска иона MnO_4^- не исчезала в течение 1 мин. (для титрования использовалась микробюретка, объем капли 0,012 мл). Результаты определения степени разложения аммонийных солей бензолсульфиновой и α -нафталинсульфиновой кислот представлены в табл. 2.

Таблица 2

| Время стояния раствора $-C_6H_5S(O)_2NH_4$, час. | 1 | 12 | 48 | 144 | 360 | 720 | 1080 | 1440 | 1800 |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Расход раствора $KMnO_4$, мл | 6,45 6,45 | 6,45 6,46 | 6,44 6,45 | 6,45 6,45 | 6,43 6,45 | 6,42 6,43 | 6,37 6,38 | 6,32 6,32 | 6,26 6,26 |
| Время стояния раствора $C_{10}H_7SO_2NH_4$, час. | 1 | 120 | 360 | 720 | 1080 | 1440 | 1800 | | |
| Расход раствора $KMnO_4$, мл | 2,70 2,70 | 2,70 2,70 | 2,71 2,70 | 2,70 2,70 | 2,70 2,72 | 2,67 2,68 | 2,66 2,65 | | |

Из данных табл. 2 видно, что растворы солей указанных сульфидных кислот устойчивы в течение 1—2 месяцев; после этого срока раствор солей можно полностью очистить от продуктов диспропорционирования фильтрованием через порошковый активированный уголь.

Для изучения действия серной, соляной, азотной и хлорной кислот на бензолсульфиновую (брался 0,25-процентный раствор) и α -нафталинсульфиновую (брался 0,2-процентный раствор) кислоты использовались 0,5 н. и 2 н. растворы упомянутых минеральных кислот, чаще всего употребляемые при аналитическом применении сульфидных кислот. Для определения степени разложения сульфидных кислот минеральными кислотами также использовалось титрование раствором перманганата калия после нагревания смеси кислот на водяной бане в течение 30 мин. (это условие необходимо при аналитическом применении сульфидных кислот) и охлаждения растворов до комнатной температуры. Результаты титрования приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что изученные нами сульфидные кислоты наиболее устойчивы в серной, хлорной, соляной кислотах (причем в 2 н. растворе соляной кислоты заметен процесс диспропорционирования) и мало устойчивы в азотной кислоте (2 н. раствор HNO_3 совершенно не пригоден в качестве среды для осаждения сульфидов металлов).

Влияние восстановителей и окислителей. Присутствие таких сильных восстановителей, как Ti^{III} , Cr^{II} , U^{III} , Sn^{II} и Zn

Таблица 3

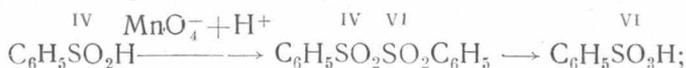
| Нормальность растворов кислот | H_2SO_4 | | $HClO_4$ | | HCl | | HNO_3 | |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 0,5н. | 2н. | 0,5н. | 2н. | 0,5н. | 2н. | 0,5н. | 2н. |
| Расход раствора $KMnO_4$ на титрование раствора бензолсульфиновой кислоты, мл | 3,92 3,90 | 3,90 3,88 | 3,93 3,91 | 3,89 3,87 | 3,94 3,95 | 4,82 4,93 | 3,50 3,55 | 0,03 0,02 |
| Расход раствора $KMnO_4$ на титрование раствора α -нафталинсульфиновой кислоты, мл | 2,70 2,71 | 2,71 2,72 | 2,70 2,72 | 2,70 2,69 | 2,71 2,73 | 2,72 2,69 | 2,42 2,39 | 0,04 0,05 |

в солянокислом растворе будет мешать аналитическому применению сульфидных кислот, так как они восстанавливают эти кислоты до соединений, в которых сера двухвалентна. Использовать это свойство для количественного определения сульфидных кислот, однако, не представляется возможным, так как механизм восстановления чрезвычайно сложен и приводит к образованию целого ряда побочных продуктов, которые количественно практически очень трудно учесть.

Отличительным свойством сульфидных кислот является их легкая окисляемость при действии окислителей, так, например, даже перекись водорода в кислой среде окисляет бензолсульфиновую кислоту до бензолсульфоокислоты. Сильные окислители: перманганат калия, бихромат калия, ванадат натрия, соли четырехвалентного церия, азотистая кислота — легко окисляют сульфидные кислоты до соединений, содержащих шестивалентную серу. Это свойство, очевидно, не только должно быть учтено при использовании этих кислот в качестве осадителей, но и может быть применено для их объемного определения или косвенного определения количества металла, осажденного в виде сульфидата.

В литературе имеется лишь одна работа по окислению бензолсульфиновой кислоты [10], в которой утверждается, что при окислении этой кислоты перманганатом калия образуется дифенилдисульфид $C_6H_5-SO_2-SO_2-C_6H_5$, в котором оба атома серы шестивалентны, и бензолсульфоокислота. Колер и Мак-Дональд [23] получили дифенилдисульфид действием хлорангидрида бензолсульфоокислоты на натриевую соль бензолсульфиновой кислоты. Кроме того, известно, что при действии щелочей и органических оснований на дифенилдисульфид образуются производные как бензолсульфиновой кислоты, так и бензолсульфоокислоты. В дифенилдисульфиде атомы серы имеют, вероятнее всего, разные валентности: четыре и шесть, что согласуется с нашими опытами по дальнейшему окислению дифенилдисульфона до бензолсульфоокислоты в сильно нагретом растворе. Вопрос о том, как связаны 2 атома серы друг с другом — непосредственно или через кислород, можно решить только с помощью инфракрасной спектроскопии.

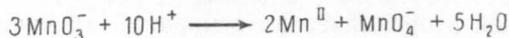
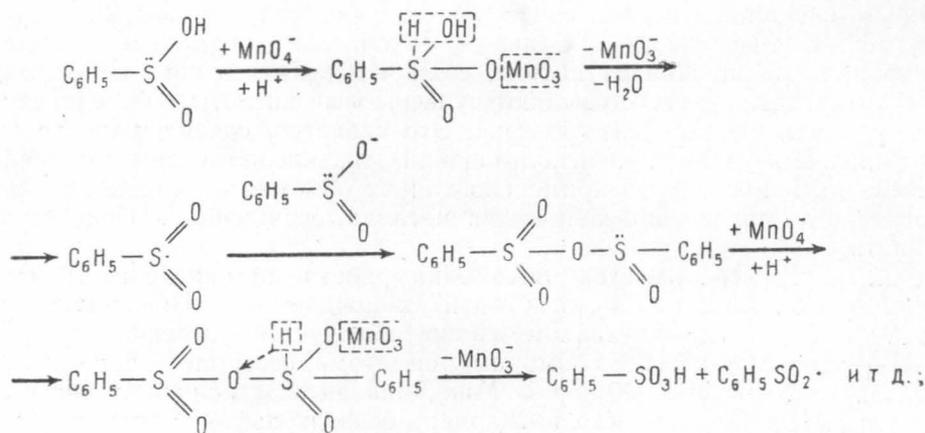
Нами была количественно изучена реакция окисления бензолсульфиновой кислоты перманганатом калия. Схематично ход реакции окисления можно представить так:



практически окисление в обычных условиях не доходит до конца даже при повышенной температуре. В нейтральной и щелочной среде бензолсульфиновая кислота восстанавливает MnO_4^- до MnO_2 , а в кислоте — до Mn^{II} . Количественное сопоставление концентраций исходных продуктов и продуктов реакции в «точке эквивалентности» (окраска добавленной капли раствора перманганата калия не исчезает в течение 1 мин.) показало, что в пересчете на моли бензолсульфонокислоты образуется в 33 раза больше, чем дифенилдисульфона, и что перманганата калия расходуется в 35 раз меньше, чем введено бензолсульфиновой кислоты. Приблизительно соблюдается пропорция

$$\frac{[\text{Бензолсульфиновая кислота}]}{[\text{Перманганат калия}]} = \frac{[\text{Бензолсульфонокислота}]}{[\text{Дифенилдисульфоне}]}$$

(концентрации взяты в молях), которая говорит об индуцированном характере реакции с накоплением в растворе бензолсульфонокислоты. Зная механизм реакции, можно было бы определить коэффициент индукции реакции и наоборот. Реакция, очевидно, проходит автокаталитически, например по типу окисления уксусного альдегида перманганатом калия [24]. Вероятно, первоначально возникает радикал $C_6H_5SO_2^{\cdot}$ с S^{VI} , который имеет большую вероятность соединиться с анионами бензолсульфиновой кислоты ($K_{дис.} = 3,5 \cdot 10^{-2}$), чем с OH^- , и приводит к образованию дифенилдисульфона, в свою очередь распадающегося на бензолсульфонокислоту и такой же свободный ради-



кал $C_6H_5SO_2^{\cdot}$. Интересно отметить, что при повышении кислотности среды от 0,5 до 2 н. количество образующегося дифенилдисульфона увеличивается.

Затем нами была изучена возможность использования сульфата четырехвалентного церия в качестве окисляющего агента для количественного определения бензолсульфиновой кислоты: в этом процессе участвует только один электрон и механизм окисления должен быть простым.

В литературе имеется указание на осаждение Ce^{IV} сульфиновыми кислотами [3]. Однако там не учтено, что Ce^{IV} моментально восстанавливается до Ce^{III} и что в результате реакции образуется бензолсульфонокислота и выпадающий в осадок дифенилдисульфоне. Было проведено титрование натриевой соли бензолсульфиновой кислоты суль-

фатом четырехвалентного церия в сильно сернокислой среде (в слабосильной среде, когда величина рН близка к значениям, при которых происходит гидролиз солей церия, добавление натриевой соли бензолсульфиновой кислоты к $Ce(SO_4)_2$ может привести к загрязнению осадка дифенилдисульфона основными солями церия).

Навеска $C_6H_5SO_2Na$ растворялась в 10 мл воды, затем к раствору прибавлялось 40 мл 10 н. раствора серной кислоты и проводилось титрование 0,06539 н. раствором $Ce(SO_4)_2$ в 10 н. растворе серной кислоты до «точки эквивалентности», когда желтое окрашивание от прибавленной капли раствора $Ce(SO_4)_2$ не исчезало в течение 1 мин. (индикаторы: фенилантраниловая кислота, дифениламин — мало пригодны для окислительно-восстановительного титрования бензолсульфиновой кислоты, так как в ее присутствии меняют окраску). Результаты титрования представлены в табл. 4.

Таблица 4

| Взято $C_6H_5SO_2Na$ | | Расход раствора $Ce(SO_4)_2$ на титрование, мл | Прореагировало Ce^{IV} моли |
|----------------------|----------------------|--|-------------------------------|
| г | моли | | |
| 0,0310 | $18,9 \cdot 10^{-5}$ | 3,20 | $20,9 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,0310 | $18,9 \cdot 10^{-5}$ | 3,22 | $21,1 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,0313 | $19,1 \cdot 10^{-5}$ | 3,50 | $22,8 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,0155 | $9,4 \cdot 10^{-5}$ | 1,13 | $10,7 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,0154 | $9,4 \cdot 10^{-5}$ | 1,58 | $10,3 \cdot 10^{-5}$ |

Из полученных данных видно, что на 1 моль бензолсульфиновой кислоты идет 1,1—1,2 моля Ce^{IV} . Реакция не проходит стехиометрично и ее нельзя использовать для количественных определений; она также неприменима и для осаждения Ce^{IV} (Ce^{III} , как и все лантаниды, не образует осадка с бензолсульфиновой кислотой).

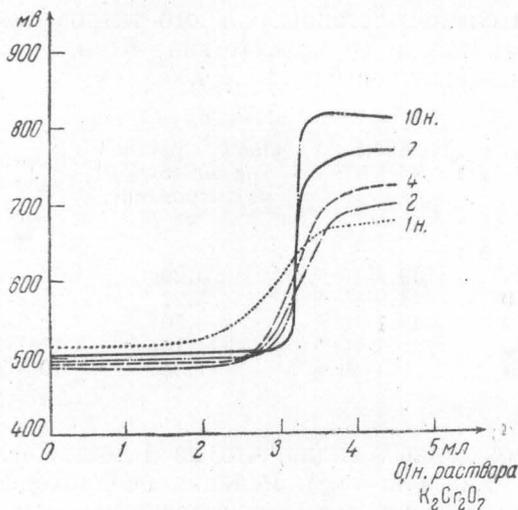
Нами было также изучено действие азотистой кислоты на бензолсульфиновую кислоту. Азотистая кислота является сильным окислителем по отношению к сульфоновым кислотам (поэтому при их получении через диазотирование избыток азотистой кислоты должен быть удален прибавлением мочевины).

В литературе описана реакция азотистой кислоты с бензолсульфиновой кислотой [25]; позднее эта реакция была предложена для количественного определения последней [26]. В обоих работах не учитывается процесс окисления и осадку приписывается подтвержденная анализом, но маловероятная формула: $C_6H_5SO_2N(OH)SO_2C_6H_5$. Соединение такого строения должно было бы реагировать по типу оксиминов с такими комплексообразователями, как палладий, кобальт и никель; однако такими свойствами это соединение не обладает. Если учесть, что бензолсульфиновая кислота окисляется азотистой кислотой, то надо ожидать образования дифенилдисульфона, который далее может нитрозироваться в ядро*. Нетрудно видеть, что представленное нами строение нерастворимого продукта $ON-C_6H_4SO_2SO_2C_6H_5$ также должно удовлетворять результатам анализа (тем более, что Кёнигс [26] получил заниженные данные по содержанию водорода). Для подтверждения предложенной нами структуры был проведен целый ряд каче-

* Следует отметить, что сульфоновая группа, обладающая свободной парой электронов, может направлять нитрогруппу в орто- или пара-положения, то есть проявлять свойства ориганта первого рода.

ственных реакций на нитрозогруппу с различными аминами: *n*-диметилфенилендиамином, *n*-диэтилфенилендиамином, α - и β -нафтиламинами, «Аш»-кислотой, *o*-толуидином, аминофенолами и т. п. Во всех случаях образуются интенсивно или слабо окрашенные азосоединения; некоторые из них могут быть использованы в качестве кислотно-щелочных или окислительно-восстановительных индикаторов.

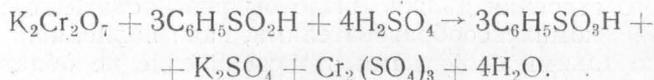
Метод окисления бензолсульфиновой кислоты азотистой кислотой как количественный все-таки довольно груб и неточен, тем более, что эквивалентная точка титрования определяется по йодкрахмальной бумажке. Можно ожидать, что более перспективным для количественного определения бензолсульфиновой кислоты должен быть колоримет-



Кривые титрования бензолсульфиновой кислоты бихроматом калия в зависимости от нормальности раствора серной кислоты

рический метод, вытекающий из результатов изучения этой реакции и зависящий от стехиометрии процессов образования дисульфона и его нитрозирования.

При дальнейшем изучении окислительно-восстановительных свойств бензолсульфиновой кислоты было замечено, что при действии на нее бихромата калия не образуется осадка дифенилдисульфона; это объясняется, по-видимому, тем, что сульфиновые кислоты окисляются этим реагентом до сульфокислот:



Для количественной оценки содержания бензолсульфиновой кислоты использовалось потенциометрическое титрование бихроматом калия, так как титрование с применением индикаторов невозможно, как указывалось выше. Было найдено, что наиболее четкая кривая титрования и наибольшие скачки потенциала вблизи точки эквивалентности (около 40 мВ при начальном потенциале 485—515 мВ) наблюдаются при нормальности раствора серной кислоты выше 7 (см. рисунок). Оптимальными условиями титрования являются 7—10 н. растворы серной кислоты (при более высокой кислотности усиливается диспропорцио-

нирование, а также, если объем раствора мал, выпадает в осадок (сама бензолсульфиновая кислота), объем раствора 50—100 мл, содержание бензолсульфиновой кислоты 40—75 мг, постоянное перемешивание и пропускание углекислого газа.

Для изучения механизма окисления бензолсульфиновой кислоты бихроматом калия был избран такой путь, в котором задача решалась комплексно: точное количество металла (тория), который образуется с бензолсульфиновой кислотой мелкокристаллический осадок стехиометрического состава, осаждалось этим реагентом; осадок затем растворялся в 10 н. растворе серной кислоты, и бензолсульфиновая кислота титровалась потенциметрическим путем. Таким образом, по связанному с металлом количеству сульфат-иона можно было количественно подтвердить предполагаемый механизм окисления бензолсульфиновой кислоты и выяснить возможность использования этого метода для косвенного объемного определения тория. Результаты определения тория и бензолсульфиновой кислоты потенциметрическим титрованием с помощью бихромата калия представлены в табл. 5.

Таблица 5

| Взято тория, мг | Найдено тория, мг | Ошибка, мг | Количество осажденной бензолсульфиновой кислоты, мг | | Ошибка, мг |
|-----------------|-------------------|------------|---|---------------------------|------------|
| | | | получено теоретически | найденно экспериментально | |
| 18,3 | 17,9 | -0,4 | 44,7 | 43,7 | -1,0 |
| 18,3 | 17,8 | -0,5 | 44,7 | 43,6 | -1,1 |
| 18,3 | 17,6 | -0,7 | 44,7 | 43,5 | -1,2 |
| 13,7 | 13,2 | -0,5 | 33,5 | 32,3 | -1,2 |
| 9,1 | 8,4 | -0,7 | 22,3 | 20,5 | -1,8 |

Из табл. 5 видно, что найденные значения концентраций тория и бензолсульфиновой кислоты занижены; очевидно, в данном случае сказывается растворимость осадка бензолсульфината тория при промывании водой, а также малозаметное окисление на аноде и частичное диспропорционирование.

Бензолсульфинат тория осаждался из 0,5 н. раствора хлорной кислоты; объем раствора 100 мл, содержание реактива ($C_6H_5SO_2H$) составляло 1,5%. Раствор аммонийной соли бензолсульфиновой кислоты прибавлялся по каплям и при перемешивании. Осадок в растворе оставлялся на водяной бане на 30 мин., затем раствор охлаждался 15 мин. и фильтровался через стеклянный фильтр. Осадок промывался 2 раза холодной дистиллированной водой и растворялся в 10 н. растворе серной кислоты.

Надо ожидать, что более устойчивые сульфоновые кислоты, образующие очень малорастворимые осадки с торием (как например, нафталинсульфиновые), можно определять методом потенциметрического титрования более успешно, и следовательно, можно применить его для определения тория, осажденного в виде нафталинсульфината.

Выводы

1. Сульффиновые кислоты неустойчивы в эксикаторе над сильными осушителями и изменяются в течение 1 дня. Найдены оптимальные условия высушивания сульффиновых кислот перед определением температуры плавления для их идентификации.

2. Диспропорционирование сульффиновых кислот может протекать в сухом состоянии только для свободных кислот, а в растворе — независимо от кислой или щелочной среды. Растворы солей сульффиновых кислот устойчивы в течение 1—2 месяцев.

3. Хлорная, серная и соляная кислоты наиболее пригодны в качестве среды для аналитического применения сульффиновых кислот.

4. Сильные восстановители: Ti^{III} , U^{III} , Cr^{II} , Sn^{II} , Zn в соляной кислоте восстанавливают бензолсульффиновую кислоту до соединений, содержащих двухвалентную серу.

5. Сильные окислители: $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$, $K_2Cr_2O_7$, $NaVO_3$, H_2O_2 (в растворе серной кислоты) окисляют бензолсульффиновую кислоту до соединений, содержащих шестивалентную серу.

6. Реакция бензолсульффиновой кислоты с перманганатом калия носит индуцированный характер и не стехиометрична.

7. Осаждение Ce^{IV} с помощью сульффиновых кислот невозможно.

8. Процесс окисления бензолсульффиновой кислоты азотистой кислотой сопровождается нитрозированием ароматического ядра.

9. Реакция окисления бензолсульффиновой кислоты бихроматом калия стехиометрична, но приводит к несколько заниженным результатам с постоянной ошибкой. Метод может быть использован для определения более устойчивых ароматических, сульффиновых кислот и для косвенного определения металлов с малорастворимыми кристаллическими осадками стехиометрического состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thomas J. J. Chem. Soc. 95, 342, 1909.
2. Krishna S., Singh H. J. Amer. Chem. Soc., 50, 792, 1928.
3. Feigl F. Chemistry of specific, selective and sensitive reactions. N. Y., 1949, p. 289.
4. Hecht F., Danaу J. Anorganische Mikroweichtsanalyse. Wien, 1940, S. 210.
5. Dubsky J. V., Oravec E., Langer A. Chem. Obzor., 12, 41, 1937.
6. Алимарин И. П., Аликберов С. С. Завод. лаб., 23, 658, 1957.
7. Алимарин И. П., Аликберов С. С. Завод. лаб. 24, 804, 1958.
8. Houben J. Weyl Th. Methoden der organischen Chemie, B. IX. Stuttgart, 1955.
9. Truce W. E., Murphy A. M. Chem. Rev. 48, 69, 1951.
10. Hilditch T. P. J. Chem. Soc. 93, 1526, 1908.
11. Otto R. J. prakt. Chem., [2] 30, 177, 1874.
12. Гурьянова Е. Н., Сыркин Я. К. ЖФХ, 23, 105, 1949.
13. Rössing A., Tröger J. J. prakt. Chem., [2] 47, 94, 1893.
14. Knoevenagel E., Kenner J. Ber., 41, 3319, 1908.
15. Gattermann L. Ber., 32, 1136, 1899.
16. Autenrieth W. Lieb. Ann., 259, 362, 1890.
17. Barnard D. J. Chem. Soc., 4673, 1957.
18. Knoevenagel E., Polack L. Ber. 41, 3323, 1908.
19. Gilman H., Abbott R. K. jr. J. Amer. Chem. Soc., 71, 659, 1949.
20. Simon A., Kriegsmann H. Ber., 89, 2447, 1956.
21. Smiles S., Le Rossignol R. J. Chem. Soc., Trans, 89, 696, 1906.
22. Detoni S., Hadži D. J. Chem. Soc. 3163, 1955.
23. Kohler E. P., McDonald. J. Amer. Chem. Soc., 22, 219, 1899.
24. Wilberg K. B., Stewart R. J. Amer. Chem. Soc., 77, 1793, 1955.
25. Koenigs W. Ber., 11, 616, 1878.
26. Ponzini S., Farm. sci. tec. (Pavia), 2, 198, 1947; Chem. Abstrs. 42, 3701, 1948.