

*С. К. Лапицкая, М. Г. Кохановская, Л. К. Хомякова*

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГИДРОХИНОНА

Гидрохинон и его монометилловый эфир широко применяются как ингибиторы реакций окисления и полимеризации.

Быстрые и чувствительные методы их определения представляют значительный практический и теоретический интерес. Ранее нами проводилось полярографическое определение гидрохинона методом анодной полярографии с применением твердого платинового вращающегося микроэлектрода [1].

Метилловые эфиры гидрохинона полярографическим методом, по-видимому, не исследовались, так как литературных данных по окислению эфиров фенолов очень мало [2].

В настоящей работе приведены результаты исследования полярографического поведения метилловых эфиров гидрохинона и показана возможность определения монометилового эфира гидрохинона (*n*-метоксифенола) методом анодного окисления при различных значениях рН.

Исследование проводилось на электронном самопишущем полярографе ПА-3 в присутствии кислорода воздуха.

В качестве анода использовался вращающийся со скоростью 275 об/мин платиновый микроэлектрод, представляющий собой платиновую проволоку диаметром 0,5 мм и длиной 10—12 мм, впаянную в стеклянную трубку.

Катодом служил насыщенный каломельный полуэлемент, соединенный с электролизером при помощи солевого агар-агарового мостика. Перед каждым определением платиновый микроэлектрод прокаливался в пламени спиртовой горелки и промывался дистиллированной водой для удаления продуктов окисления с поверхности электрода.

Монометилловый эфир гидрохинона дает одну четкую полярографическую волну с потенциалом полуволны  $E_{1/2} = +0,70$  в при рН=7 на фоне 1 м раствора КСl и одну волну с  $E_{1/2} = +0,73$  в на фоне 1 м раствора соляной кислоты.

Высоты волн, полученные на фонах КСl и соляной кислоты для одной и той же концентрации, практически одинаковы.

С повышением рН высота полярографической волны постепенно уменьшается. При рН=11,7 на фоне 1 м раствора NH<sub>4</sub>OH монометилловый эфир гидрохинона дает одну волну с  $E_{1/2} = +0,30$  в, равную половине высоты полярографической волны, полученной при рН=1—7.

На фоне 1 м раствора едкого калия наблюдается разделение одной полярографической волны на две с потенциалами полуволн  $E_{1/2} = +0,30$  в,  $E_{2/2} = +0,70$  в. Сумма высот волн практически равна высоте волны, полученной при рН=1—7.

Установлено, что концентрация едкого калия влияет на потенциал выделения и потенциал полуволны метилового эфира гидрохинона. На

фоне  $1 \cdot 10^{-4}$  м раствора едкого калия волны с  $E_{1/2} = +0,30$  в не наблюдались.

Полярографические анодные волны, образуемые монометиловым эфиром гидрохинона, могут быть использованы для его количественного определения в водных растворах при различных значениях рН.

Количественное определение проводилось по калибровочным кривым, построенным по эталонным растворам. Между высотой волны и концентрацией монометилового эфира гидрохинона соблюдается пропорциональная зависимость. Калибровочные кривые построены по высотам полярографических волн, полученных при рН=1—7, и по первой волне с  $E_{1/2} = +0,3$  в, полученной на фоне едкого калия (рН>11).

При сравнении высот волн гидрохинона и его монометилового эфира равных концентраций, полученных в нейтральных и кислых растворах, установлено, что высоты волн у них практически равны, калибровочные кривые совпадают. Этот факт, по-видимому, указывает на то, что монометиловый эфир гидрохинона при рН=1—7 подвергается двухэлектронному окислению аналогично окислению гидрохинона [2—5].

В щелочных растворах монометиловый эфир подвергается ступенчатому механизму окисления.

При рН=11—12 возможно одноэлектронное окисление с образованием димерных продуктов через стадию образования свободного радикала, хотя механизм димерных продуктов в результате анодных процессов пока почти не исследовался [2].

При рН>12 можно предположить, что анодное окисление протекает до хинона по двухэлектронному механизму.

При исследовании диметилового эфира гидрохинона нами установлено, что диметиловый эфир не окисляется в нейтральных и кислых растворах.

В растворе едкого калия различных концентраций наблюдалась одна четко выраженная полярографическая волна. Потенциал ее полу волны и потенциал выделения зависят от концентрации индифферентного электролита. Однако полярографические волны не могут быть использованы для количественных определений, так как с увеличением концентрации диметилового эфира величина диффузионного тока не увеличивается, а даже несколько уменьшается.

Это, вероятно, связано с необратимым протеканием смолообразования и «отравлением» платинового микроэлектрода.

### Выводы

1. Разработана методика количественного полярографического определения монометилового эфира гидрохинона при различных значениях рН методом анодного окисления с применением вращающегося платинового микроэлектрода.

2. Показано влияние на величину диффузионного тока природы индифферентных электролитов и их концентраций.

3. Проведено полярографическое исследование поведения диметилового эфира гидрохинона при различных значениях рН.

### Литература

- [1] С. К. Лапцкая, Л. И. Ефимов, В. Б. Алесковский. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1, 1963. [2] А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов. Электрохимия органических соединений. Л., 1968. [3] Б. М. Скобец, Н. П. Атаманенко. Зав. лаб., 15 (1949). [4] Э. А. Айказян, Ю. В. Плесков. ЖФХ, 31 (1957). [5] V. F. Gaylord, P. J. Elving. Analyt. Chem., 25 (1963).