

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИИ ВИНИЛМОРФОЛИНА, ВИНИЛПИРИДИНА И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

При изучении и механизма электродного процесса электроокисления используемых реагентов, прежде всего, необходимо было определить значения числа электронов, отдаваемых при их электроокислении. Как известно, в электрохимии число электронов, принимающих участие в окислении одной молекулы электроактивного вещества на платиновом вращающемся микродисковом электроде, можно было бы определить на основе теоретического уравнения математического описания процесса для предельного тока:

$$I = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot s \cdot D^{2/3} \cdot \gamma^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot C$$

где  $n$  - число электронов;  $F$ -константа Фарадея, Кл/моль<sup>-1</sup>;  $s$ -площадь поверхности платинового диска, см<sup>2</sup>,  $D$ — коэффициент диффузии деполяризатора, см<sup>2</sup>/с;  $\gamma$  – кинематическая вязкость раствора фонового электролита, см<sup>2</sup>/с;  $\omega$ -угловая скорость, с<sup>-1</sup>;  $C$ -концентрация деполяризатора, моль/см<sup>3</sup>;  $I$ - величина тока, А.

Однако, для применения такого способа расчета предельного тока требуется знание коэффициента диффузии электроактивного вещества в исследуемом неводном растворе, содержащем различные по природе фоновых электролитов. Между тем, значения коэффициента диффузии исследованных деполяризаторов в используемых неводных растворах в литературе отсутствуют. Применение же для этой цели приближенного значения коэффициентов диффузии используемых реагентов, рассчитанных по формуле Стокса-Эйнштейна, мало надежно, в особенности для многоэлектронных процессов. Расчет числа электронов по уравнению волны, как известно, может дать правильное значение только в случае хорошо обратимых процессов, в которых ограничивающей стадией является доставка деполяризатора к поверхности электрода, а не стадия разряда, а как правило, подавляющее же большинства органических соединений окисляется на платиновом аноде необратимо, поэтому и этот прием также непригоден.

В связи с этим было решено определить числа электронов, участвующих в электроокислении одной молекулы винилморфолина (ВМ) и винилпиридина (ВП) в неводных растворах в присутствии различных фоновых электролитов кулонометрическим методом. Как известно, число электронов рассчитывают непосредственно по формуле Фарадея:

$$n = \frac{Q \cdot M}{P \cdot F}$$

где  $Q$ -количество электричества, затраченного на электродную реакцию, Кл;  $M$ -молярная масса определяемого компонента, г/моль;  $P$ -масса определяемого компонента, г;  $F$ - константа Фарадея, равная 96500 Кл;  $n$ -число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Массу электроокисленного реагента находили по разности между взятым и оставшимся его количеством после проведения исследования, пользуясь формулой:

$$P = C_0 V_0 - C_k V_k$$

где  $C_0$ -концентрация реагента во взятом растворе, (моль/л);  $V_0$  - объем раствора реагента в электролизере (мл);  $C_k$  –концентрация реагента в растворе, полученном при количественном перенесении его из электролизера (после проведения исследования) в мерную колбу и разбавлении раствора титранта водой до метки (моль/л);  $V_k$  –объем этого раствора, (мл).

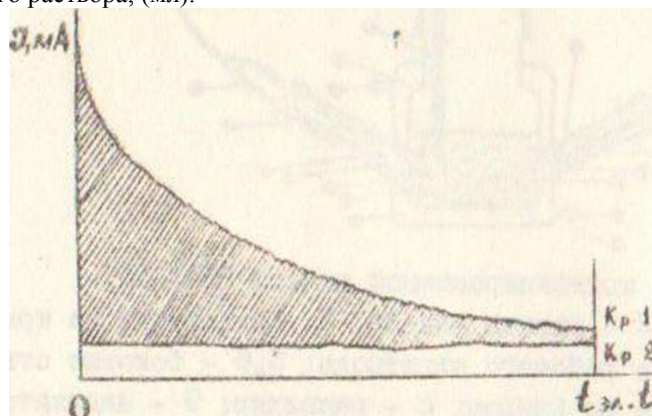


Рис. Потенциостатическое определение числа электронов:

Кр 1 - кривая электролиза реагента;

Кр 2 - кривая электролиза фонового электролита.

Количество электричества находили графическим интегрированием значений тока, исправленных на ток фона, в пределах от нуля до конца времени проведения электролиза, т.е. путем определения площади фигуры, ограниченной между кривыми зависимости величины тока от времени при проведении электролиза раствора реагента (кривая 1 на рис.) и электролиза фона (кривая 2 на рис.) и ординатами  $t=0$  и  $t=t_{эл}$  где  $t_{эл}$  – время проведения электролиза (на рис

это площадь заштрихована). Обозначая площадь указанной фигуры через  $S_1$  (мм<sup>2</sup>), масштабы для величин тока и времени, выраженные в мА/мм и с/мм, соответственно через “a” и “b” для вычисления количества затраченного электричества, то получим формулу:

$$Q = S_1 \cdot a \cdot b$$

в которой Q-выражается мКл. Поставляя выражение для P и Q в общее уравнение получим окончательную формулу для определения числа электронов:

$$n = \frac{S_1 \cdot a \cdot b}{P(C_0 V_0 - C_k V_k)}$$

Значения  $S_1$ , a, b,  $C_0$ ,  $V_0$ ,  $C_k$ ,  $V_k$  и найденные по ним числа электронов исследованных реагентов представлены в таблице.

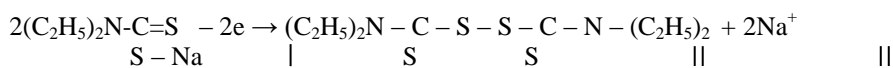
Было установлено, что при электроокислении этилендиаминтетраоцетата (ЭДТА) на платиновом дисковом микроаноме на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и изученных протолитических средах число электронодонорства близко к четырем, что согласуется с данными [4]. Для ВМ и ВП оно равно двум. Эксперименты показали, что в отличие от изученных реагентов число электронов, отдаваемых при электроокислении диэтилдитиокарбаминат натрия (ДДТК Na) на платиновом дисковом микроаноме близко к единице. Поскольку число электронодонорства исследованных реагентов на различных по природе фоновых электролитах и во всех протолитических средах неодинаково, то для получения полной информации в таблице приведены данные, обнаруженные во всех исследованных фонах только в безводной уксусной кислоте.

Таблица

Результаты определения числа электронов, принимающих участие в окислении одной молекулы ЭДТА, ВМ, ВП и ДДТК Na в уксусной кислоте на платиновом микродисковом аноде в присутствии различных по природе фоновых электролитов ( $V_0=80$  мл,  $V_k=250$  мл,  $a=12,5$  с/мм,  $b=0,047$  мА /мм)

Природа и конц. фона,	Реагент	$S_1$ , мм <sup>2</sup>	$C_0$ , моль/л	$C_k$ моль/л	n
0,25 CH <sub>3</sub> COOK	ЭДТА	21991	0,8047	0,7702	3,99
0,15 LiNO <sub>3</sub>		13576	0,4247	0,4028	3,91
0,20 LiClO <sub>4</sub>		5828	0,4318	0,4224	4,02
0,25 CH <sub>3</sub> COOK	ВМ	1036	0,0935	0,0875	1,97
0,15 LiNO <sub>3</sub>		1176	0,1048	0,0931	2,01
0,20 LiClO <sub>4</sub>		1093	0,1126	0,0736	1,95
0,25 CH <sub>3</sub> COOK	ВП	1034	0,0933	0,0874	1,98
0,15 LiNO <sub>3</sub>		1169	0,1123	0,0739	2,02
0,20 LiClO <sub>4</sub>		1088	0,1052	0,0933	1,92
0,25 CH <sub>3</sub> COOK	ДДТК Na	9534	0,1662	0,1041	0,94
0,15 LiNO <sub>3</sub>		11384	0,1394	0,0691	0,97
0,20 LiClO <sub>4</sub>		11050	0,1543	0,0863	0,99

Установлено, что при электроокислении натриевых солей дитиокислот стадия анодного процесса сопровождается образованием димера. В частности, окисление ДДТК Na выражается уравнением:



что согласуется с данными [5].

Для оптимизации условий амперометрического титрования ионов металлов наряду с остальными факторами, влияющими на форму кривых и результаты титрований, также необходимо было установление природы анодных токов окисления используемых титрантов.