

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

При изучение 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 теоритического 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⁻¹; s-площадь поверхности платинового диска, см², D— коэффициент диффузии деполяризатора, см²/с; γ – кинематическая вязкость раствора фонового электролита, см²/с; ω -угловая скорость, с⁻¹; C-концентрация деполяризатора, моль/ см³; 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 стадий 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 C₀-концентрация реагента во взятом растворе, (моль/л); V₀ - объем раствора реагента в электролизере (мл); C_k –концентрация реагента в растворе, полученном при количественном перенесение его из электролизера (после проведения исследования) в мерную колбу и разбавлении раствора титранта водой до метки (моль/л); V_k –объем этого раствора, (мл).

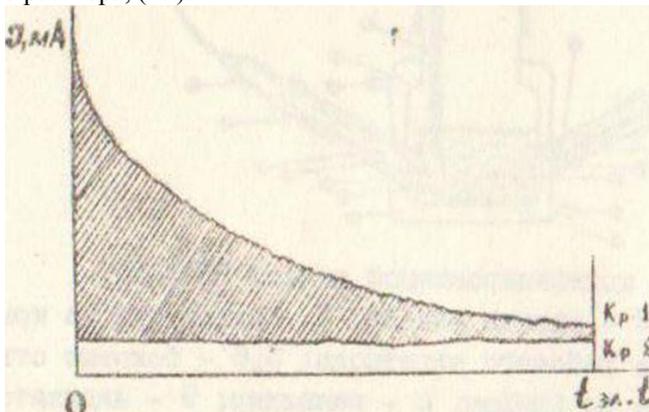


Рис. Потенциостатическое определение числа электронов:

Kp 1- кривая электролиза реагента;

Kp 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 (мм²), масштабы для величин тока и времени, выраженные в мА/мм и с/мм, соответственно через “а” 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.

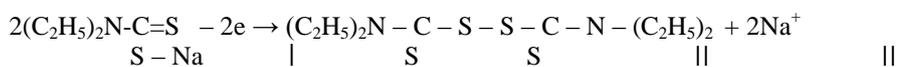
Было установлено, что при электроокислении этилендиаминтетраоцетата (ЭДТА) на платиновом дисковом микроаноме на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и изученных протолитических средах число электронодонорства близко к четырем, что согласуется с данными [4]. Для ВМ и ВП оно равно 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 ²	C_0 , моль/л	C_k моль/л	n
0,25 CH ₃ COOK	ЭДТА	21991	0,8047	0,7702	3,99
0,15 LiNO ₃		13576	0,4247	0,4028	3,91
0,20 LiClO ₄		5828	0,4318	0,4224	4,02
0,25 CH ₃ COOK	ВМ	1036	0,0935	0,0875	1,97
0,15 LiNO ₃		1176	0,1048	0,0931	2,01
0,20 LiClO ₄		1093	0,1126	0,0736	1,95
0,25 CH ₃ COOK	ВП	1034	0,0933	0,0874	1,98
0,15 LiNO ₃		1169	0,1123	0,0739	2,02
0,20 LiClO ₄		1088	0,1052	0,0933	1,92
0,25 CH ₃ COOK	ДДТК Na	9534	0,1662	0,1041	0,94
0,15 LiNO ₃		11384	0,1394	0,0691	0,97
0,20 LiClO ₄		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.