

УДК 543.25:541.13:541.8

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Н-ВИНИЛПИПЕРИДИНА

<https://doi.org/10.5281/zenodo.17164313>

Х.Б.Рахматов, Л.Х.Сатторов

Каршинский государственный технический университет

Аннотация

В статье показана влияние природы фоновых электролитов на электроокисление н-винилпиперидина (н-ВПП) и определены числа электронов при электроокислении, также установлены природы анодных токов при различных скоростях вращения микродискового электрода и температурах исследуемого раствора. Установлено, что н-ВПП можно успешно применять в качестве специфичного аналитического реагента на ионы различных металлов в неводной амперометрии.

Ключевые слова

н-винилпиперидина, раствор, уксусная кислота, перхлорат лития, нитрат лития, фоновые электролиты, время электролиза, концентрация.

N-VINILPIPERIDINNING ELEKTROKIMYOVIY MUNOSOBATI

Аннотация

Maqolada n-vinilpiperidin (n-VPP) ning elektrooksidlanishiga fon elektrolitning tabiatini ta'siri va elektrooksidlanishida gielektronlar soni aniqlanganligi ko'rsatib o'tilgan, shuningdek mikrodiskli elektrodning turli aylanish tezligi va tadqiqot eritmasining haroratidagi anod tokining tabiati aniqlangan. n-VPP ni turli metallar ionlarini suvsiz ampermetriyada spetsifik analitik reagent sifatida muvofaqqiyatli qo'llanilishi mumkinligi belgilab berilgan.

Kalit so'zlar

n-vinilpiperidin, eritma, sirka kislota, litiy perxlorat, litiy nitrat, fon elektrolitlar, elektroliz vaqti, kontsentrasiya.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF N-VINYLPYPERIDINE

Abstract

The article shows the influence of the nature of background electrolytes on electro-oxidation of n-vinylpiperidein (n-VPP) and determined the number of electrons during electro-oxidation, also determined the nature of the current

currents at different speeds of the rotation of the disk electrode and the temperature of the test solution. It was established that n-VPP can be successfully used as a specific analytical reagent for ions of various metals in non-aqueous amperometry.

Key words

n-vinilpiperidein, solution, acetic acid, perchlorate lithium, nitrate lithium, background electrolytes, electrolyze time, concentration.

При разработке методик АТ с одним или двумя твердыми индикаторными электродами в любой (водной, неводной и смешанной) среде необходимо знать особенности вольтамперометрического поведения в ней на соответствующем электроде не только определяемых ионов, но и используемого реагента и его комплекса для того, чтобы правильно выбрать оптимальные условия титрования.

Значительный интерес с аналитической точки зрения представляет класс органических реагентов, которые образуют с катионами тяжелых и других металлов прочные комплексные соединения, нерастворимые в воде, но как правило хорошо растворимые во многих органических растворителях.

Ввиду того, что н-винилпиперидин (н-ВПП) в водной, неводной и смешанных средах до сих пор не нашел широкого применения в качестве аналитического реагента различных катионов при амперометрической индикации КТГ, то с целью использования его в неводной амперометрии необходимо было, прежде всего, исследовать вольтамперное поведение этого деполаризатора на платиновом микродисковом электроде в среде протолитического растворителя (уксусная кислота) в присутствии различных по природе и концентрации фоновых электролитов.

Влияние природы фоновых электролитов на электроокисление н-ВПП. При изучении электрохимических свойств н-ВПП на платиновом микродисковом электроде в среде протогенного растворителя – уксусной кислоты на фоне 0,25 М ацетатов натрия и калия, перхлората, хлорида и нитрата лития нами было установлено, что он дает одну анодную волну с потенциалами полуволн, равными для указанных фонов соответственно: 1,18; 1,17; 1,50; 1,31 и 1,22 В (рис. 1).

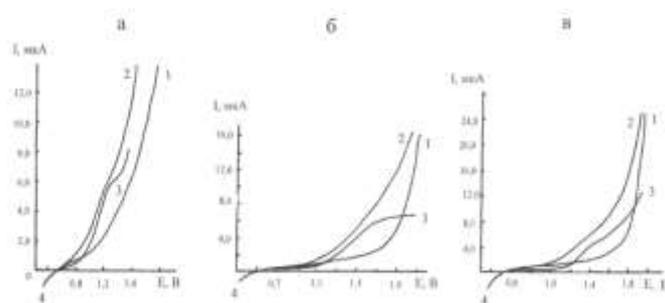


Рис. 1. Вольтамперограммы н-ВПП ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в различных фоновых электролитах в уксусной кислоте: а) 0,25 М ацетат калия; б) 0,20 М перхлорат лития; в) 0,15 М нитрат лития; 1 – ток фона, 2 – волна реагента, неисправленная на ток фона, 3 – волна реагента, исправленная на ток фона, 4 – волна восстановления кислорода.

Прямо пропорциональная зависимость между величиной предельного тока н-ВПП и его концентрацией для изученных неводных растворов и фоновых электролитов достаточно хорошо соблюдается в области концентраций $2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-5}$ М. Рассматривая значения потенциалов полуволн окисления н-ВПП можно заметить, что потенциал полуволны окисления депполяризатора смещается в сторону менее положительных величин потенциалов при переходе от кислых (перхлорат лития) к нейтральным (нитрат и хлорид лития), а затем к основным (ацетаты калия и натрия) фонам.

Определение числа электронов при электроокислении н-ВПП. При изучении механизма электродного процесса окисления н-ВПП, прежде всего, необходимо было определить значение "n" – число электронов, отдаваемых при его электроокислении.

В случае обратимого процесса, определяемого диффузией, число электронов можно найти из наклона графика зависимости $\lg \frac{I}{I_d - I}$ от E, но вследствие того, что электроокисление н-ВПП на платиновом дисковом микроаноде на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и изученной протолитической среде является необратимым, то определение "n" по вышеописанному методу не возможно [1].

Число электронов можно также определить по известной концентрации депполяризатора и его коэффициенту диффузии, но и в этом случае этот метод также непригоден вследствие отсутствия данных по коэффициенту диффузии этого реагента в исследованных неводных и смешанных растворах [2].

Известно, что в электрохимических процессах с переносом нескольких электронов, особенно в тех случаях, когда в них принимают участие

деполяризаторы с большими сложными молекулами, то вышеуказанные способы также не позволяют получать однозначных результатов [3]. Поэтому, число электронодонорства при окислении одной молекулы н-ВПП находили кулонометрически по методу определения количества электричества по кривой зависимости тока от времени (по площади, заключенной под кривой ток-время).

Сущность метода заключается в проведении электролиза при постоянном значении потенциала рабочего электрода в условиях, исключающих одновременное протекание посторонних процессов, и в измерении количества прореагировавшего на электроде вещества и затраченного на это количества электричества. Число электронов, затем рассчитывали непосредственно по формуле Фарадея:

$$n = \frac{Q \cdot M_i}{F \cdot P}, \quad (1)$$

где P – масса окисленного или восстановленного на электроде вещества, мг; M – его молекулярная масса, кг/моль;

Q – количество электричества, затраченного на электродную реакцию, мКл;

F – константа Фарадея (96 487), Кл/моль.

Массу электроокисленного н-ВПП находили по разности значений между взятым количеством реагента и оставшимся его количеством после электролиза, в соответствии с формулой:

$$P = C_0 V_0 - C_k V_k, \text{ мг} \quad (2)$$

где C₀ – молярная концентрация н-ВПП (моль/л) до электролиза,

V₀ – объем раствора н-ВПП (мл) в электролизере,

C_к – оставшаяся молярная концентрация н-ВПП в растворе, полученном при его количественном перенесении из электролизера (после окончания электролиза) в мерную колбу и разбавлении его до метки (моль/л),

V_к – объем этого раствора (мл).

Количество электричества находили графическим интегрированием значений силы тока, исправленной на ток фона (от нуля до окончания электролиза), то есть путем определения площади фигуры, ограниченной кривыми зависимости силы тока от времени, при проведении электролиза раствора н-ВПП (кр.1 на рис.2.) и электролиза фона (кр.2 на рис.2.) и ординатами t=0 и t=t₃ (t₃ – время электролиза). На рис. 2. эта площадь заштрихована. Обозначив площадь полученной фигуры через S_i (мм²), масштабы значений для силы тока и времени, выраженные в мА/мм и с/мм,

соответственно через Q и b , то для количества затраченного электричества получим формулу:

$$Q = S_i \cdot a \cdot b, \quad (3)$$

где Q выражается в мКл.

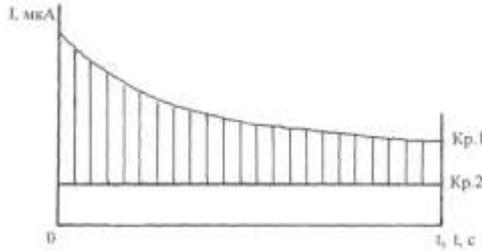


Рис.2. Кривая зависимости значений силы тока от времени при потенциостатическом электролизе раствора н-ВПП (кр. 1) и раствора фона (кр. 2).

Подставляя выражения для P и Q в уравнение (1) получим окончательную формулу для определения числа электронов - n [4]:

$$n = \frac{S_i \cdot a \cdot b \cdot M}{F(C_o V_o - C_k V_k)} \quad (4)$$

Величины S_i , a , b , C_o , V_o , C_k , V_k и найденные по ним числа электронов при окислении н-ВПП в исследованной протолитической среде и результаты определения числа электронов, принимающих участие в окислении одной молекулы н-ВПП на платиновом микродисковом аноде в уксусной кислоте и различных по природе фоновых электролитах ($V_o = 80,0$ мл, $V_k = 250$ мл, $a = 12,5$ с/мм, $b = 0,047$ мА/мм) представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты определения числа электронов, принимающих участие в окислении одной молекулы н-ВПП на платиновом микродисковом аноде

Растворитель	Природа и концентрация фонового электролита, моль/л	S_i , мм ²	E , В	C_o , моль/л	C_k , моль/л	"n"
Уксусная кислота	0,25 CH ₃ COOK	1009	1,11	0,1809	0,1099	0,97
	0,25 CH ₃ COONa	1012	1,20	0,1737	0,1087	0,98
	0,15 LiNO ₃	11405	1,24	0,1431	0,0722	1,01
	0,15 LiCl	12241	1,41	0,1539	0,0804	1,02
	0,20 LiClO ₄	11496	1,52	0,1607	0,0901	1,03

Тем самым было установлено, что число электронов, отдаваемых при окислении одной молекулы н-ВПП на платиновом электроде в CH₃COOH и изученных фоновых электролитах близко к единице (табл.1).

Для определения числа электронов, участвующих в электродной реакции при электроокислении н-ВПП на платиновом микроаноде и доказательства обратимости или необратимости этого процесса был применен логарифмический анализ его вольтамперных кривых в различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и неводной

протолитической среде – уксусной кислоте. По каждой такой кривой рассчитывалась величина зависимости $y = \lg \frac{I}{I_d - I}$ для 10-15 равноотстоящих друг от друга значений потенциалов в области расположения волны н-ВПП, а затем по полученным величинам строился график. Во всех случаях эти зависимости получались практически прямолинейными. Однако, наклоны прямых к оси потенциалов, как правило, всегда были намного меньшими, чем можно было бы ожидать для обратимого процесса с числом участвующих в нем электронов, равному 1, что свидетельствует о плохой обратимости (необратимости) соответствующего электродного процесса.

Уравнения всех полученных нами прямых $y = a + bE$ приведены в таблице 2, параметры **a** и **b** в этих уравнениях вычислялись на основе экспериментальных значений "y" и "E" способом наименьших квадратов по формулам:

$$a = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i}{P \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (5) \quad \text{и} \quad b = \frac{P \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{P \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (6)$$

где P – число используемых для вычисления значений;

$$x_i = -E \quad \text{и} \quad y = \lg \frac{I}{I_d - I} \quad (7)$$

По этим значениям параметров "a" и "b" вычислялись наиболее вероятные значения потенциалов полуволн $E_{1/2}$ и произведения " αn ", где α – коэффициент переноса, а n – число электронов, участвующих в процессе.

Вычисления проводились по формулам: $E_{1/2} = -\frac{a}{b}$ (8) и $\alpha n = 0,0584 \cdot b$ (9)

Таблица 2

Результаты логарифмического анализа вольтамперограмм окисления н-ВПП на платиновом микроаноме

Раст вори- тель	Природа и концентрация фона, моль/л	Скор ость вращени я электрод а, об/мин		$y = a + bE$ $x_i = -E;$ $y = \lg \frac{I}{I_d - I}$	$E_{1/2},$ В	αn
CH ₃ COOH	0,25 CH ₃ COOK	1085	2	$y = -$ $4,9831 + 3,2461 \cdot x$	1 ,10	0 ,16
	0,25 CH ₃ COONa		3	$y = -$ $3,5302 + 3,0173 \cdot x$	1 ,19	0 ,17

	0,15 LiNO ₃		3	y=- 2,7165+2,1732·x	1 ,23	0 ,12
	0,15 LiCl		1	y=- 3,8882+2,8562·x	1 ,40	0 ,18
	0,20 LiClO ₄		2	y=- 5,0600+3,5391·x	1 ,51	0 ,20

Как видно из иллюстрированных данных (табл.2), число электронов, принимающих участие в электродной реакции, установленное по наклону прямой намного меньше истинного числа (1), полученного кулонометрическим способом, что еще раз свидетельствует о необратимости процесса электроокисления н-ВПП в исследованных уксуснокислых средах.

Причиной медленного протекания электрохимической реакции, по-видимому, является медленное превращение деполяризатора в его более активную форму, способную к обмену электронов, что связано с затратой определенной энергии активации. В таких случаях предельный ток окисления реагента, как правило, носит диффузионный характер.

Установление природы анодных токов при различных скоростях вращения микродискового электрода и температурах исследуемого раствора. Электродные процессы, не сопровождающиеся образованием новой фазы, в неводных и смешанных растворах изучены крайне недостаточно. Между тем исследование таких процессов позволило бы полнее установить закономерности и аномалии электрохимической кинетики.

Для определения природы анодного тока окисления н-ВПП, в первую очередь, необходимо было выявить зависимости величины предельного тока деполяризатора от числа оборотов дискового микроэлектрода. Проведенное при 24°C и различных числах оборотов электрода (380, 725, 1085, 1400 об/мин) исследование показало, что величина предельного тока окисления реагента прямопропорциональна числу оборотов дискового микроэлектрода (рис.3.).

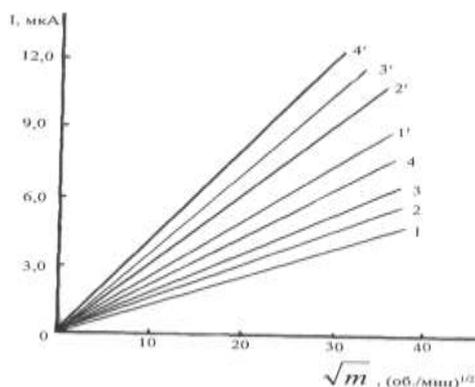


Рис.3. Зависимость предельного тока окисления н-ВПП от \sqrt{m} (об/мин)^{1/2} в CH₃COOH. Концентрация фона, моль/л: 1;1' - 0,20 М LiNO₃; 2;2' - 0,25 М CH₃COOK; 3;3' - 0,20 М LiClO₄; 4;4' - 0,15 М LiCl. Концентрация н-ВПП, моль/л: 1;2;3; 4, - 2·10⁻⁴, 1';2';3';4'

- $4 \cdot 10^{-4}$.

На рис.3. в качестве примера приведена зависимость значений предельного тока окисления н-ВПП в уксусной кислоте от корня квадратного из скорости вращения микроанода во всех изученных фонах.

Таблица 3

Результаты и зависимости силы предельного тока электроокисления одной молекулы н-ВПП на платиновом микродисковом аноде

Природа и концентрация фона, моль/л	Скорость вращения электрода, об/мин	\sqrt{m} , (об/мин) ^{1/2}	Величина предельного тока, мкА	
			2·10 ⁻⁴ М	4·10 ⁻⁴ М
1	2	3	4	5
0,25 CH ₃ COONa	380	19,49	3,96	7,94
	725	26,93	5,12	10,2 5
	1085	32,94	6,18	12,3 6
	1400	37,42	7,06	13,9 8
0,25 CH ₃ COOK	380	19,49	4,05	8,11
	725	26,93	5,21	10,4 3
	1085	32,94	6,27	12,5 5
	1400	37,42	7,15	14,3 1
0,15 LiCl	380	19,49	4,44	8,85
	725	26,93	6,00	11,9 7

	1085	32,94	7,16	14,2
	1400	37,42	8,24	16,4
0,15 LiNO ₃	380	19,49	4,40	8,81
	725	26,93	5,96	11,9
	1085	32,94	7,12	14,2
	1400	37,42	8,20	16,3
0,20 LiClO ₄	380	19,49	7,78	15,5
	725	26,93	10,65	21,2
	1085	32,94	12,66	25,3
	1400	37,42	15,51	29,0
1	2	3	4	5
0,15 KNO ₃	380	19,50	4,60	8,91
	725	26,97	5,76	12,0
	1085	32,98	7,82	14,3
	1400	37,48	15,91	29,4
0,20 KClO ₄	380	19,60	4,50	8,85
	725	26,63	5,66	11,9
	1085	32,64	7,72	14,2
	1400	37,62	15,81	29,1

Как видно от зависимости предельного тока окисления н-ВПП от \sqrt{m} (об/мин)^{1/2} в СН₃СООН (рис.3.) и результатов и зависимости силы предельного тока электроокисления одной молекулы н-ВПП на платиновом

микродисковом аноде в уксуснокислой среде в присутствии различных по природе фоновых электролитов от корня квадратного из числа оборотов электрода в мин. (табл.3.), все четыре экспериментальные точки, отвечающие разным скоростям вращения электрода, хорошо укладываются на прямую, проходящую через начало координат, что свидетельствует о диффузионном характере предельного тока электроокисления н-ВПП на платиновом дисковом микроаноме.

Таблица 4

Результаты зависимости величины предельного тока окисления н-ВПП на микродисковом аноде от температуры уксуснокислых растворов

Природа и концентрация фона, моль/л	Температурный коэффициент предельного тока	Температура исследуемого раствора, °С	Величина предельного тока, мкА	
			2·10 ⁻⁴ М	4·10 ⁻⁴ М
0,25 CH ₃ COONa	3,37	24,0	4,08	8,12
0,25 CH ₃ COONa	3,38	30,0	4,90	9,76
0,25 CH ₃ COONa	3,41	40,0	6,60	13,17
0,25 CH ₃ COOK	3,39	24,0	4,12	8,16
0,25 CH ₃ COOK	3,51	30,0	4,94	9,80
0,25 CH ₃ COOK	3,65	40,0	6,64	13,21
0,15 LiCl	4,27	24,0	4,36	8,65
0,15 LiCl	3,33	30,0	5,44	10,87
0,15 LiCl	3,21	40,0	7,24	14,43
0,15 LiNO ₃	4,23	24,0	4,32	8,61
0,15 LiNO ₃	3,29	30,0	5,40	10,83
0,15 LiNO ₃	3,12	40,0	7,20	14,39
0,20 LiClO ₄	4,20	24,0	7,85	15,6

				3
0,20 LiClO ₄	3,71	30,0	9,82	19,5
				9
0,20 LiClO ₄	3,43	40,0	13,46	26,8
				7

Обнаруженное ограничение предельного анодного тока окисления н-ВПП скоростью массопереноса было установлено для всех изучавшийся фоновых электролитов и использованного протолитического растворителя – СН₃СООН. Этот вывод также подтверждается найденным средним значением температурного коэффициента предельного тока электроокисления н-ВПП, который найден в интервале температур 24-40°C и равен 3,5 – 4,5 % на градус (табл.4). В более широких интервалах температур раствора эксперименты не проводились, так как ниже 24°C применяемые фоны в исследованных протолитических средах ввиду их ограниченной растворимости частично осаждались, а выше 40°C имело место растворение агар-агарового геля соединительного мостика.

На основе проведенных исследований установлено, что при электроокислении одной молекулы н-ВПП на платиновом микродисковом аноде в протолитических неводных средах в зависимости от природы фона и среды потенциал полуволны ($E_{1/2}$) окисления реагента смещается в область более положительных значений потенциалов при переходе от менее кислых к более кислым фонам. Показано, что прямопропорциональная зависимость между величиной предельного тока и концентрацией используемого реагента для всех изученных неводных растворов и фоновых электролитов достаточно хорошо соблюдается в области концентраций $2 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

На основании поляризационных кривых окисления н-ВПП, снятых при различных температурах раствора и числах оборотов платинового дискового микроанода во всех изученных фонах и неводных растворах установлена диффузионная природа тока электроокисления реагента, а методом логарифмического анализа установлен его необратимый характер.

Выявленные закономерности важны для выяснения необходимости термостатирования анализируемых растворов. Установлено, что процесс электроокисления н-ВПП на платиновом дисковом микроаноде во всех изученных средах необратим и сопровождается отдачей одного электрона.

Полученные данные позволили предположить, что н-ВПП можно успешно применять в качестве специфического аналитического реагента на ионы различных металлов в неводных и смешанных амперометрических титрованиях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Корята И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. // М.: Мир. 1977. 472 с.
2. Геворгян А.М., Матмуратов Ш.А., Калядин В.Г., Жошкун Э.С., Мухамедгалиева У.А. Феноксивинил – избирательный амперометрический титрант на благородные металлы в неводных протогенных средах. // Тез. докл. научно-практ. конф. «Аналитик кимё ва экология муаммолари». – Самарканд. 2000. с. 64-66.
3. Рахматов Х.Б., Холлиев Ш.Х., Курбанов А.Ш., Рустамов С.Р. Определение числа электродонорства при окисления некоторых растворов органических реагентов // Научный вестник СамГУ.2017.№5(105). с.107-110.
4. Rakhmatov Kh.B., Kholliiev Sh.Kh., Yuldashev T.R., Farmonov H.Z. Determination of the nature of anodic currents of vinilmorphline anodic oxidation in non – aqueous medium // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2018 №5-6 (May-June). p.49-52