

УДК 544.03/.032.76

Одинаев Шарифджон Ахтамджонович, ассистент
(Таджикский национальный университет)
Odinaev Sharifjon, assistant
(Tajik National University)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ N,N'-
ДИЭТИЛТИОМОЧЕВИНЫ В СРЕДЕ 5 МОЛЬ/Л HCl ПРИ
РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

**STUDY OF OXIDATION PROCESS OF N,N'-
DIETHYLTHIOUREA IN 5 MOL/L HCL AT DIFFERENT
TEMPERATURES**

Аннотация

Установлена обратимость окислительно-восстановительной системы R-S-S-R/RS, где RS-N,N'-диэтилтиомочевина на платиновом электроде. Определены значения реального потенциала системы в интервале температур 273-338К. Оценены величины термодинамических функций процесса окисления N,N'-диэтилтиомочевины в среде 5 моль/л HCl.

Abstract

The reversibility of redox system R-S-S-R/RS is determined, where RS-N,N' is the diethylthiourea on a platinum electrode. The values of the real potential of the system in the temperature range of 273-338K are determined. The values of the thermodynamic functions of the oxidation process of N,N'-diethylthiourea inside the medium 5 mol/l HCl have been estimated.

Из литературных источников известно, что тиомочевина и некоторые его производные [1-2] окисляются до соответствующих дисульфидов по уравнению $2R = S \overset{2e}{\rightleftharpoons} R - S - S - R$. Для тиомочевины и его окисленной формы электродный потенциал при 298К оказался равным 418мВ. Эта система оказалась обратимой и широко используется для изучения процесса комплексообразования тиомочевины с переходными металлами. Введение в молекулу тиомочевины этильных радикалов может оказать влияние на его восстановительную способность, количественной характеристикой которого является значение электродного потенциала системы.

Целью настоящей работы явилось изучение процесса окисления N,N'-диэтилтиомочевины, разработка окислительно-восстановительного электрода на основе N,N'-диэтилтиомочевины и его окисленной формы в среде 5 моль/л HCl.

Экспериментальная часть. Используемая в работе N,N'-диэтилтиомочевина имела марку ч.д.а., соляная кислота марку х.ч. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р3003-М1-1. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую пластинку. Электродом сравнения служил хлорсеребряный. Различную концентрацию окисленной и восстановленной форм N,N'-диэтилтиомочевины в растворе 5 моль/л HCl создавали окислением части N,N'-диэтилтиомочевины 0,1N раствором йода. Температуру в ячейке поддерживали с точностью $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Перемешивание осуществляли газообразным азотом, высушенным и очищенным от кислорода.

Результаты и их обсуждение. Молекула N,N'-диэтилтиомочевины в твердом состоянии находится в тионной форме. В кислых растворах эта форма сохраняется [3]. Для установления процесса окисления N,N'-диэтилтиомочевины, определения количества электронов участвующих в процессе его окисления нами был использован потенциометрический метод.

С целью установления обратимости процесса окисления N,N'-диэтилтиомочевины до дисульфида в растворе создавали различную концентрацию его окисленной и восстановленной форм путем окисления части исходной N,N'-диэтилтиомочевины 0,1 N раствором йода и измеряли потенциал системы. После достижения постоянного значения потенциала систему состоящую из N,N'-диэтилтиомочевины и его окислительной формы титровали N,N'-диэтилтиомочевой. В качестве примера в таблице 1 представлены экспериментальные результаты по определению равновесного потенциала системы $[R-S-S-R]/[RS]$, где RS - N,N'-диэтилтиомочевина в среде 5 моль/л HCl при 288K.

Таблица 1. Результаты потенциометрического определения потенциала системы $[R-S-S-R]/[RS]$, где $[RS]$ - N,N'-диэтилтиомочевина в среде 5 моль/л HCl при 288K

№	$V_{(N,N'-д\ddot{e})}^{доб}$, мВ	E изм, мВ	$[R=S]$	$[R-S-S-R]$	$\lg \frac{[R-S-S-R]}{[R=S]^2}$
1	0,00	517,90	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$4,95 \cdot 10^{-4}$	2,70
2	0,2	516,10	$10,6 \cdot 10^{-3}$	$4,91 \cdot 10^{-4}$	2,64
3	0,4	514,40	$11,3 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-4}$	2,58
4	0,6	512,70	$11,9 \cdot 10^{-3}$	$4,83 \cdot 10^{-4}$	2,52
5	1,0	509,70	$13,3 \cdot 10^{-3}$	$4,76 \cdot 10^{-4}$	2,43
6	1,4	507,50	$14,6 \cdot 10^{-3}$	$4,69 \cdot 10^{-4}$	2,34
7	1,8	505,30	$15,9 \cdot 10^{-3}$	$4,62 \cdot 10^{-4}$	2,26
8	2,2	503,30	$17,1 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{-4}$	2,19
9	2,6	501,40	$18,3 \cdot 10^{-3}$	$4,49 \cdot 10^{-4}$	2,12

10	3,0	499,70	$19,4 \cdot 10^{-3}$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	2,07
11	3,4	498,00	$20,6 \cdot 10^{-3}$	$4,36 \cdot 10^{-4}$	2,01
12	4,0	495,80	$22,2 \cdot 10^{-3}$	$4,27 \cdot 10^{-4}$	1,94
13	4,6	494,10	$23,8 \cdot 10^{-3}$	$4,19 \cdot 10^{-4}$	1,87
14	5,2	492,30	$25,3 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-4}$	1,81
15	6,0	490,30	$27,2 \cdot 10^{-3}$	$3,99 \cdot 10^{-4}$	1,73
16	7,0	487,80	$29,4 \cdot 10^{-3}$	$3,87 \cdot 10^{-4}$	1,65
17	8,0	485,70	$31,6 \cdot 10^{-3}$	$3,76 \cdot 10^{-4}$	1,58
18	9,0	483,80	$33,6 \cdot 10^{-3}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$	1,51
19	10,0	482,10	$35,4 \cdot 10^{-3}$	$3,54 \cdot 10^{-4}$	1,45
20	12,0	478,90	$38,9 \cdot 10^{-3}$	$3,35 \cdot 10^{-4}$	1,34
21	14,0	476,50	$42,0 \cdot 10^{-3}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	1,25
22	16,0	474,10	$44,8 \cdot 10^{-3}$	$3,03 \cdot 10^{-4}$	1,18
23	18,0	472,40	$47,4 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$	1,11
24	20,0	470,70	$49,7 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	1,05

Из данных таблицы 1 видно, что потенциал системы уменьшается при добавлении N,N'-диэтилтиомочевины к титруемому раствору, что находится в согласии с уравнением Нернста.

На рис. 1. приведены зависимости E от $\lg \frac{[R - S - S - R]}{[RS]^2}$, построенные на основании данных таблицы 1 и аналогичных данных при других температурах.

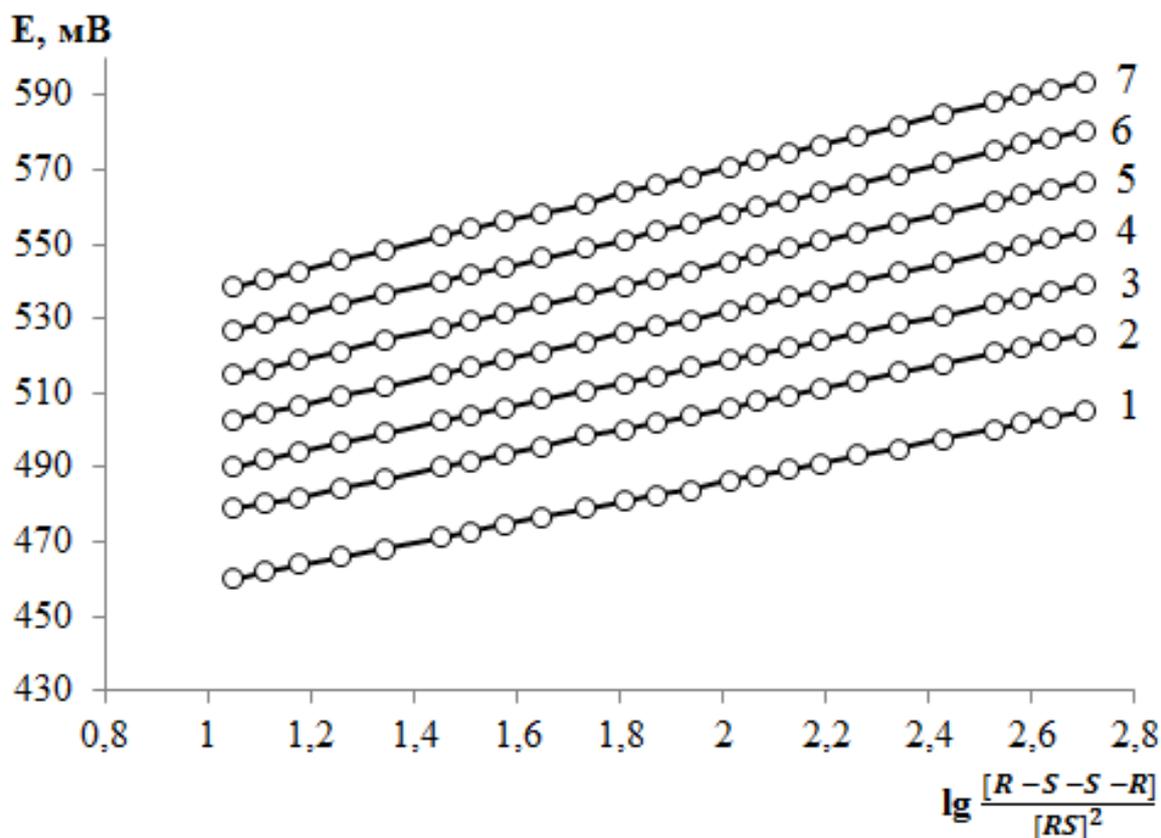


Рис. 1. Зависимость равновесного потенциала системы от логарифма отношения концентраций окисленной и восстановленной форм N,N' -диэтилтиомочевины при различных температурах: 1-273; 2-288; 3-298; 4-308; 5-318; 6-328; 7-338K.

Зависимость $E=f(\lg \frac{[R-S-S-R]}{[RS]^2})$ при всех температурах имеет линейный характер с тангенсом угла наклона от 27,07 до 33,5 мВ, что свидетельствует об обратимости процесса окисления и близок Нернстовским углам наклона. Точные значения реального потенциала E^0 и коэффициенты в уравнении Нернста $(\frac{RF}{nF})$, а также величины их доверительных интервалов были получены путем обработки экспериментальных данных регрессионным методом [5] с использованием коэффициента Стьюдента $\alpha=0,95$ (табл.2.).

Таблица 2. Значение E^0 и ν для системы $[R-S-S-R] / [RS]$, где $[RS]$ - N,N' -диэтилтиомочевина, в среде 5 моль/л HCl

T, K	E^0 , мВ	ν , мВ	$\lg K$
273	$423,80 \pm 0,31$	$27,07 \pm 0,16$	15,64
288	$440,66 \pm 0,18$	$28,55 \pm 0,09$	15,42
298	$451,77 \pm 0,29$	$29,54 \pm 0,15$	15,28
308	$462,82 \pm 0,25$	$30,54 \pm 0,13$	15,14

318	473,85 ± 0,22	31,53 ± 0,11	15,01
328	485,05 ± 0,21	32,52 ± 0,11	14,90
338	496,37 ± 0,25	33,53 ± 0,13	14,80

Сравнение величин E° при 298К для тиомочевины и его окисленной формы с величиной E° для системы состоящей из N,N'-диэтилтиомочевины и его окисленной формы показало, что введение этильных радикалов в молекулу тиомочевины приводит к увеличению величины электродного потенциала системы. Этот экспериментальный факт свидетельствует об уменьшении восстановительной активности молекулы N,N'-диэтилтиомочевины по сравнению с тиомочевинной.

С использованием величин E° определенных при различных температурах были рассчитаны величины констант равновесия процесса окисления N,N'-диэтилтиомочевины по уравнению:

$$\lg K = \frac{n \cdot F \cdot E^{\circ}}{2,303 \cdot R \cdot T}$$

С целью более полного описания реакции обратимого окисления N,N'-диэтилтиомочевины с использованием величины $\lg K$ при различных температурах методом температурного коэффициента [6] были вычислены изменения термодинамических функций процесса окисления: $\Delta S = 214,48$ Дж/К; $\Delta G = -87,17$ кДж; $\Delta H = -23,25$ кДж. При этом показано, что процесс окисления N,N'-диэтилтиомочевины протекает самопроизвольно с выделением тепла.

Список литературы

1. Хартли Ф. Равновесия в растворах./ Ф. Хартли, К. Бергес, Р. Оллок -М.: «Мир», 1983. – 360 с.
2. Аминджанов А.А. Лигандные электроды и их использование для изучения процессов комплексообразования./ А.А. Аминджанов // Межчастичные взаимодействия в растворах. Материалы выездной сессии Всесоюзного семинара по химии неводных растворов. – Душанбе, 1991. – С. 6-17.
3. Сафармамадов С.М. Комплексные соединения рения (V) с производными тиомочевины, азолсодержащими лигандами и аспекты их применения: автореф. дис. докт. хим. наук/ С.М. Сафармамадов // Воронеж, 2008. – 41 с.
4. Сафармамадов С.М. Исследование процесса окисления тиопирина в среде 6 моль/л HCl при различных температурах./ С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова // Материалы сборника научных

трудов Института естественных наук ТГНУ, «Координационные соединения и аспекты их применения». – Душанбе, 2007. – С. 26-30.

5. Доерфель К. Статистика в аналитической химии./ К. Доерфель - М.: «Мир», 1969. – 247 с.

6. Горбачева С.В. Практикум по физической химии./ С.В. Горбачева - М.: «Высшая школа», 1974. – 512 с.