

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АНИОНА 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПРОПАНОЛА-2

Е. Э. Дегтярёва, А. Б. Килимник, И. В. Гладышева

*Кафедра «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»;
chemistry@nnn.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: 2-меркаптобензтиазол; платиновый электрод; пропанол-2; циклическая вольтамперометрия.

Аннотация: Методом циклической вольтамперометрии показана адсорбционная природа влияния пропанола-2 на процесс получения ди-(2-бензтиазолил)дисульфида анодным окислением аниона 2-меркаптобензтиазолат натрия (2-МБТ) в водно-щелочном растворе. Зависимость предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала линейна и практически проходит через начало координат.

Введение пропанола-2 в раствор приводит к значительному уменьшению высоты пика на предволне. Пик расположен при потенциалах 0,680...0,765 В. По-видимому, этот пик отвечает адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ при потенциалах на 0,09...0,11 В положительнее, чем в отсутствие спирта. При скорости развертки потенциала 5 мВ/с пик на предволне исчезает. Потенциал полу-волны не изменяется.

Установленный ранее факт образования в присутствии алифатических спиртов ди-(2-бензтиазолил)дисульфида, легко выделяющегося из суспензии, объяснен в предположении, что димеризация радикала происходит в адсорбционном слое спирта на поверхности электрода. Предложена схема реакций рассматриваемого процесса.

Введение

В литературе имеются сведения об электрохимическом синтезе органических дисульфидов на переменном токе [1 – 4]. Ди-(2-бензтиазолил)дисульфид образуется и в водных, и в неводных растворах на постоянном и переменном токе. Проведение процесса возможно в непрерывном и периодическом режимах. Поскольку нерастворимый в водных средах ди-(2-бензтиазолил)дисульфид образуется в мелкодисперсной форме, отделение твердого целевого продукта от жидкой фазы затруднено. В связи с этим возникают проблемы с промышленным осуществлением непрерывного процесса данного электросинтеза. С целью решения технологических проблем, связанных с организацией непрерывного процесса электросинтеза ди-(2-бензтиазолил)дисульфида с замкнутым циклом водопользования, проведены эксперименты с добавкой на 1 дм³ реакционной массы 10...40 см³ пропанола, пентанола-2, 2-метилпропанола-1, *n*-гексанола [2]. Показано, что в присутствии данных спиртов получается суспензия ди-(2-бензтиазолил)дисульфида, эффективно отделяющегося на стадии фильтрации.

Важно установить природу влияния алифатических спиртов на процесс получения ди-(2-бензтиазолил)дисульфида. В настоящей работе обсуждены результаты исследования процесса анодного окисления аниона 2-меркаптобензтиазолат натрия (2-МБТ) в присутствии пропанола-2.

Экспериментальная часть

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) на стационарном платиновом электроде снимали с помощью прибора СВА-1БМ-01. Запись вольтамперограмм осуществляли на самопишущем потенциометре Н-37. Торцевая поверхность рабочего платинового электрода имела площадь $0,2 \text{ мм}^2$. Платиновый электрод перед установкой в электрохимическую ячейку полировали до зеркального блеска водной суспензией микроалмазного порошка на стеклянной пластинке. Суспензия микроалмазного порошка приготавливалась следующим образом: алмазный порошок насыпали в цилиндр с бидистиллированной водой, интенсивно встряхивали, отстаивали в течение семи минут, затем из верхнего слоя отбирали 1 см^3 суспензии и наносили на стеклянную пластинку. Подготовленный электрод обезжиривали в растворе перманганата калия и промывали бидистиллированной водой, после чего обрабатывали в растворе щавелевой кислоты и снова промывали бидистиллированной водой, ополаскивали рабочим раствором и помещали в трехэлектродную электрохимическую ячейку, изготовленную из стекла «Пирекс». В работе использованы химические реактивы марки «х. ч.». Циклические вольтамперограммы аниона 2-МБТ в присутствии и в отсутствие пропанола-2 получены на фоне 1 М раствора NaOH . Потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

Обсуждение результатов

Полученные ЦВА на стационарном платиновом электроде в $0,1 \text{ М}$ растворе 2-МБТ на щелочном фоне при скоростях развертки потенциала $5 \dots 100 \text{ мВ/с}$ приведены на (рис. 1, а). На всех ЦВА наблюдается волна с предволной, на которой расположен пик. Величина максимума тока этого пика существенно зависит от скорости развертки потенциала v .

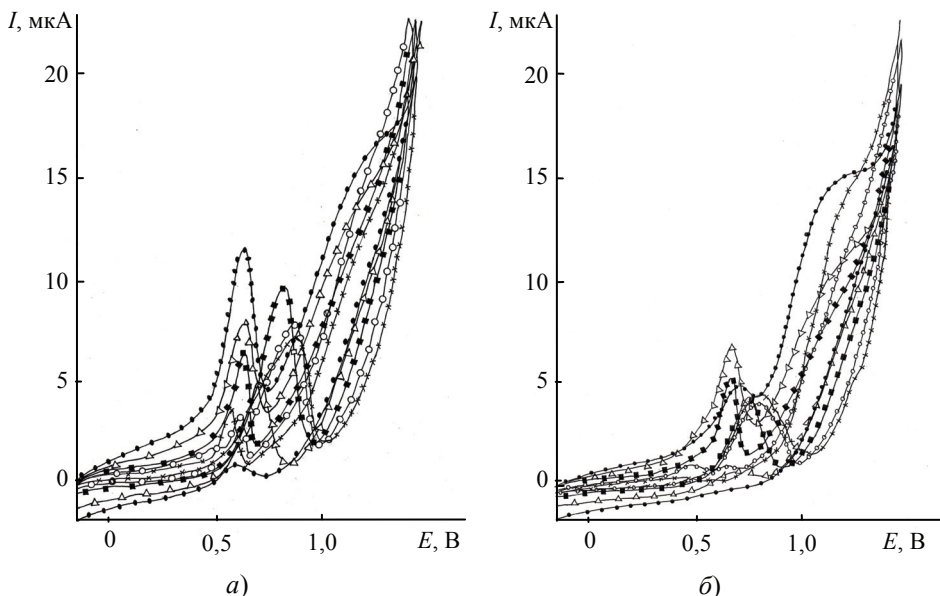


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы на платине в растворе $0,1 \text{ М}$ 2-МБТ + 1 М NaOH без добавки (а) и с добавкой (б) пропанола-2 при v , мВ/с:
× – 5; ○ – 10; ■ – 20; △ – 50; ● – 100

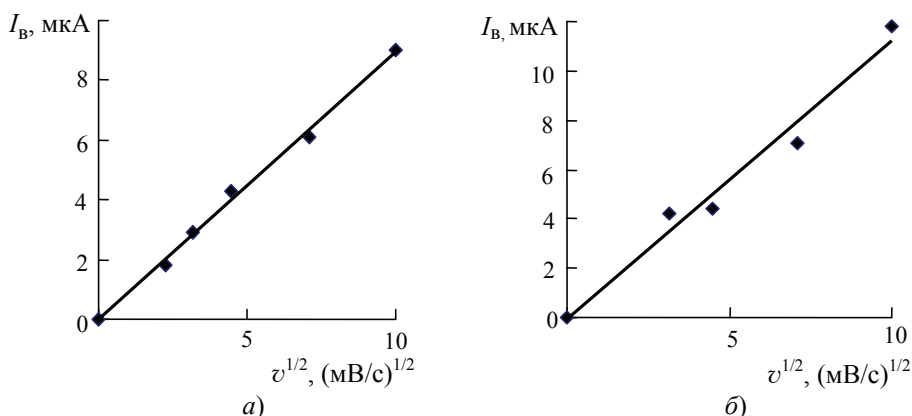


Рис. 2. Влияние скорости развертки потенциала на величину предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ в растворе 0,1 М 2-МБТ + 1 М NaOH без добавки (а) и с добавкой (б) пропанола-2

Потенциал полуволны окисления аниона 2-МБТ равен 0,875 В.

Предельный ток волны может быть определен приблизительно, так как волна располагается вблизи потенциалов разряда фона.

Величина предельного тока волны увеличивается с ростом скорости развертки потенциала (рис. 2, а).

Зависимость предельного тока волны окисления аниона 2-МБТ от корня квадратного из скорости развертки потенциала линейна ($r^2 = 0,9963$) и практически проходит через начало координат:

$$I_B = 0,8957v^{1/2}.$$

Наиболее четко волна окисления аниона 2-МБТ наблюдается при скорости развертки потенциала 100 мВ/с, поэтому она может использоваться для аналитического определения концентрации аниона 2-МБТ. При потенциалах положительнее 1,3 В наблюдается разряд фонового электролита. Увеличение скорости развертки потенциала приводит к изменению высоты пиков на прямом и обратном ходах ЦВА на платине в щелочном растворе 2-МБТ (рис. 3, а). На прямом ходе зависимость $I_{\text{п}}$ от корня квадратного из скорости развертки потенциала прямолинейна:

$$I_{\text{п}} = 1,05v^{1/2}.$$

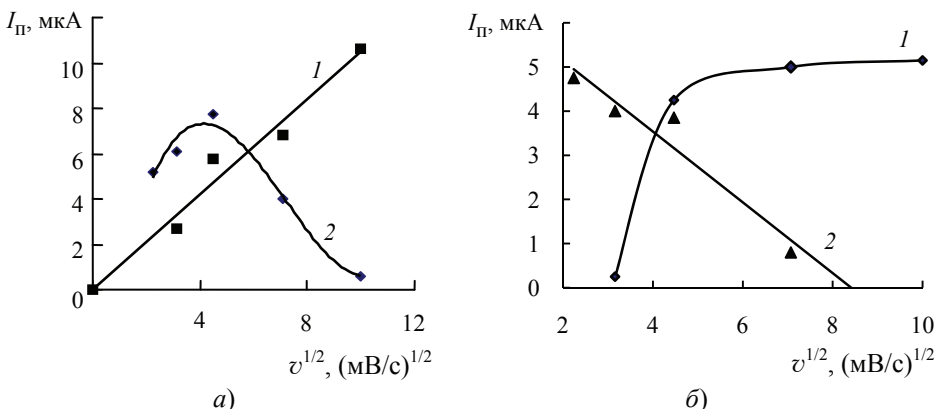


Рис. 3. Влияние скорости развертки потенциала на величину тока пика окисления аниона 2-МБТ на предволне прямого (1) и обратного (2) ходов ЦВА без добавки (а) и с добавкой (б) пропанола-2 в растворе

На обратном ходе указанная зависимость имеет экстремальный вид

$$I_{\text{п}} = 0,0595v^{3/2} - 1,2845v + 7,5803v^{1/2} - 6,2698.$$

Потенциал пика на прямом ходе ЦВА (рис. 4, а, кривая 1) смещается в положительную сторону при изменении скорости развертки потенциала в пределах 5 – 20 мВ/с на 0,06 В и достигает величины 0,655 В.

Дальнейшее увеличение скорости развертки потенциала не приводит к изменению потенциала пика. Зависимость потенциала пика от скорости развертки имеет вид

$$E_{\text{п}} = 0,315 - 0,0002v^2 + 0,0045v^{3/2} - 0,0467v + 0,2086v^{1/2}.$$

Потенциал пика на обратном ходе ЦВА (рис. 4, а, кривая 2) уменьшается с ростом скорости развертки потенциала: $E_{\text{п}} = 0,9756 - 0,0008v - 0,0278v^{1/2}$. А в области скоростей развертки потенциала 20 – 100 мВ/с зависимость величины потенциала пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала линейна:

$$E_{\text{п}} = 1,0153 - 0,0397v^{1/2}.$$

Появление пика на предволне обычно связывают с адсорбцией продукта электродной реакции [5]. Сложный характер зависимости величин $I_{\text{п}}$ и $E_{\text{п}}$ от скорости развертки потенциала можно объяснить образованием на поверхности платинового электрода нерастворимой в водном растворе пленки ди-(2-бензтиазол)дисульфида, влияющей на последующие адсорбционные процессы.

Введение пропанола-2 в раствор приводит к значительному уменьшению высоты пика на предволне (см. рис. 1, б). Пик расположен при потенциалах 0,680...0,765 В. По-видимому, этот пик отвечает адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ при потенциалах на 0,09...0,11 В положительнее, чем в отсутствие спирта (рис. 4, а). При скорости развертки потенциала 5 мВ/с пик на предволне исчезает. Потенциал полуволны не изменяется.

Предельный ток волны увеличивается с ростом скорости развертки потенциала (см. рис. 2, б). Зависимость предельного тока волны от корня квадратного из скорости развертки потенциала в присутствии пропанола-2 линейна:

$$I_{\text{в}} = 1,1269v^{1/2}.$$

Величина достоверности аппроксимации $r^2 = 0,9758$. Следует отметить увеличение величины углового коэффициента на 25,81 % при введении пропанола-2 по сравнению со значением, характерным для раствора, не содержащего спирт,

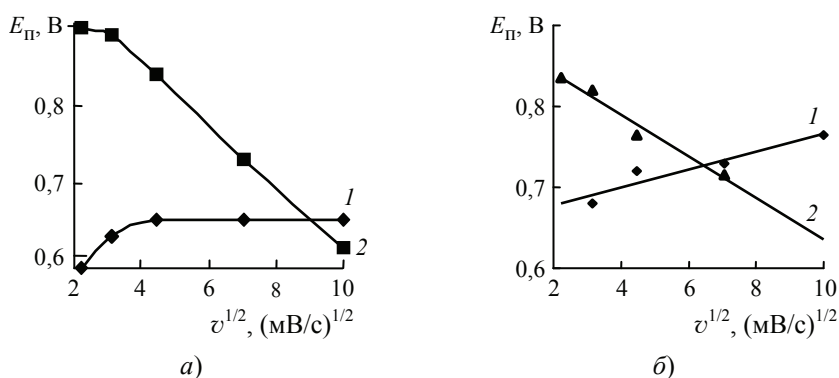


Рис. 4. Влияние скорости развертки потенциала на величину потенциала пика на прямом (1) и обратном (2) ходах ЦВА без добавки (а) и с добавкой (б) пропанола-2 в раствор

что свидетельствует о существенном увеличении скорости окисления аниона 2-МБТ с ростом скорости развертки потенциала, по-видимому, за счет большей растворимости 2-меркаптобензтиазола в спирте. Высота пика на предволне зависит от скорости развертки потенциала (см. рис. 3, б, кривая 1). Предельный ток предволны вначале растет, а затем, при скоростях развертки потенциала выше 50 мВ/с, практически не изменяется.

Положение пика на предволне также указывает на то, что она отвечает адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ. Потенциал пика линейно зависит от корня квадратного из скорости развертки потенциала (см. рис. 4, б, прямая 1). Уравнение данной зависимости при величине достоверности аппроксимации $r^2 = 0,9044$ имеет вид

$$E_{\text{п}} = 0,011v^{1/2} + 0,6558.$$

На обратном ходе ЦВА появляется пик, располагающийся в области анодных токов. Зависимость высоты пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала описывается уравнением

$$I_{\text{п}} = -0,8016v^{1/2} + 6,7447.$$

Значение достоверности аппроксимации $r^2 = 0,9304$.

Близкий вид зависимостей высот пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала в области значений 20...100 мВ/с на обратном ходе ЦВА (см. рис. 3, линии 2) позволяет сделать вывод о том, что эти пики отвечают процессу адсорбции продукта окисления аниона 2-МБТ. Об этом также свидетельствует и положение указанного пика на ЦВА в присутствии пропанола-2 при потенциалах 0,715...0,835 В (рис. 4, б, прямая 2).

Зависимость потенциала этого пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала при доверительной вероятности аппроксимации $r^2 = 0,972$ прямолинейна и описывается уравнением

$$E_{\text{п}} = -0,0257v^{1/2} + 0,8928.$$

Расположение пиков на обратном ходе ЦВА в области анодных токов можно объяснить образованием на поверхности платинового электрода практически нерастворимой в пропанол-2 пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида.

Приведенные данные, по-видимому, свидетельствуют об адсорбционной природе влияния пропанола-2 на электродный процесс. Возможность адсорбции на платине спиртов с длинными углеродными цепями без заметной деструкции показана в монографии [6].

Заключение

Установлено, что введение пропанола-2 в раствор приводит к увеличению величины углового коэффициента зависимости высоты волны от корня квадратного из скорости развертки потенциала на 25,81 % по сравнению со значением, характерным для раствора, не содержащего спирт. Это указывает на то, что окисление аниона 2-МБТ на платиновом электроде происходит в адсорбционной пленке спирта

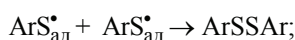
Показано, что расположенные в области анодных токов на обратном ходе ЦВА пики в присутствии пропанола-2 отвечают процессу адсорбции продукта анодной реакции окисления аниона 2-МБТ, осложненному наличием на поверхности электрода трудно растворимой пленки ди-(2-бензтиазолил)дисульфида.

С учетом данных работы [7], в которой показано наличие в растворе ион-дипольного ассоциата $\text{ArS}^-(\text{Na}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O})\text{ArS}^-$, скорректирована ранее установленная схема процесса получения суспензии ди-(2-бензтиазолил)дисульфида, эффективно отделяющегося на стадии фильтрации [4]:

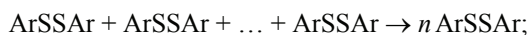
- адсорбция спирта на поверхности электрода;
- массоперенос ион-дипольного ассоциата $\text{ArS}^-(\text{Na}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O})\text{ArS}^-$ к адсорбционному слою спирта;
- диссоциация ион-дипольного ассоциата с образованием анионов 2-МБТ;
- разряд аниона 2-МБТ (ArS^-) в адсорбционном слое пропанола-2 на электроде с образованием радикала ($\text{ArS}_{\text{ад}}^\bullet$)



- димеризация ArS^\square в ди-(2-бензтиазолил)дисульфид (ArSSAr)



- группирование молекул ди-(2-бензтиазолил)дисульфида в более крупные частицы



- выход крупных частиц ArSSAr в водный раствор реакционной массы с образованием суспензии.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Список литературы

1. Малоотходные технологии органических соединений для производства полимеров на основе электрохимических реакций / Ю. М. Рапопорт [и др.] // Хим. пром-сть. – 1996. – № 4 (231). – С. 19 – 21.
2. Технология электрохимического синтеза альтакса и вопросы получения легкофильтрующейся и пожаробезопасной формы целевого продукта / А. В. Бояршинов [и др.] // Новости электрохимии органических соединений 1994. XIII совещания по электрохимии органических соединений : тез. докл. / Ин-т электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 1994. – С. 159 – 160.
3. Килимник, А. Б. Электрохимические процессы на переменном токе / А. Б. Килимник, Е. Э. Дегтярева // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2006. – Т. 12, № 1. – С. 92 – 105.
4. Дегтярева, Е. Э. Анодное окисление 2-меркаптобензтиазола в присутствии 5-метил-2-гексанола / Е. Э. Дегтярева, А. Б. Килимник, И. А. Анкудинова // Электрохимия органических соединений : тез. докл. XVI Всерос. совещ. по электрохимии орг. соединений «ЭХОС-2006» / Ин-т физ. химии и электрохимии РАН, Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (Новочеркас. политехн. ин-т). – Новочеркасск, 2006. – С. 70.
5. Бонд А. М. Полярографические методы в аналитической химии / А. М. Бонд ; пер. с англ. под ред. С. И. Жданова. – М. : Химия, 1983. – 328 с.
6. Двойной слой и электродная кинетика : монография / А. Н. Фрумкин [и др.]. – М. : Наука, 1981. – 376 с.
7. Бакунин Е. С. Схема электродного процесса синтеза 2,2'-дибензтиазолил-дисульфида с участием ион-дипольного ассоциата / Е. С. Бакунин, А. Б. Килимник // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2013. – Т. 19, № 3. – С. 625 – 630.

Anodic Oxidation of the Anion of 2-Merkaptobenzthiazolat Sodium in the Presence of Propanol-2

E. E. Degtyareva, A. B. Kilimnik, I. V. Gladysheva

*Department "Chemistry and Chemical Technology", TSTU;
chemistry@nnn.tstu.ru*

Key words phrases: cyclic voltammetry; 2-mercaptobenzothiazole; platinum electrode; propanol-2.

Abstract: The method of cyclic voltammetry shows the adsorption nature of the influence of propanol-2 on the process of obtaining di-(2-benzothiazolyl) disulfide anion anodic oxidation of 2-mercaptobenzthiazolat sodium (2-MBT) in aqueous alkaline solution. Dependence of the limiting current wave oxidation anion 2-MBT on the square root of the scan rate is linear and almost passes through the origin.

Introduction of propanol-2 to a solution leads to a considerable reduction of the peak height at prewaves. The peak is located at potentials 0.680...0.765 V. Apparently, this peak corresponds to the adsorption of the oxidation product of 2-MBT anion at potentials 0.09...0.11 V in the positive than in the absence of alcohol. Under the scan rate of 5 mV / s the peak at prewave disappears. Half-wave potential is not changed.

The previously established fact of formation of di-(2-benzothiazolyl) disulphide, easily released from the suspension in the presence of aliphatic alcohols, is explained under the assumption that the radical dimerization occurs in the adsorbed layer on the electrode surface alcohol. A scheme of the process reactions is given.

References

1. Rapoport Yu.M., Sitner E.Ya., Gorbunov B.N., Kilimnik A.B., Feoktistov L.G. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 1996, no. 4 (231), pp. 19-21.
2. Boyarshinov A.V., Mikhailov V.B., Kilimnik A.B., Ankudimova I.A., Feoktistov L.G. *Novosti elektrokhemii organicheskikh soedinenii 1994. XIII soveshchanie po elektrokhemii organicheskikh soedinenii* (News electrochemistry of organic compounds in 1994. XIII Meeting on electrochemistry of organic compounds), Abstract of Papers, Tambov, 1994, pp. 159-160.
3. Kilimnik A.B., Degtyareva E.E. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2006, vol. 12, no. 1, pp. 92-105.
4. Degtyareva E.E., Kilimnik A.B., Ankudimova I.A. *Elektrokhemiya organicheskikh soedinenii* (Electrochemistry of organic compounds), Abstracts 16th All-Russian Conference on the electrochemistry of organic compounds «EKhOS-2006», Novocherkassk, 2006, p. 70.
5. Bond A.M. *Modern polarographic methods in analytical chemistry*, New York, Marcel Dekker, Inc. 1980, 536 p.
6. Frumkin A.N. *Dvoynoi sloi i elektrodnaya kinetika* (Double layer and electrode kinetics), Moscow, Nauka, 1981, 376 p.
7. Bakunin E.S., Kilimnik A.B. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2013, vol. 19, no. 3, pp. 625-630.

Anodenoxydierung des Anions des 2-Merkaptobenzthiazolates des Natriums in der Anwesenheit vom Propanol-2

Zusammenfassung: Von der Methode der zyklischen Voltamperometrie ist die Adsorptionsnatur des Einflusses vom Propanol-2 auf den Prozess des Erhaltens des di-(2-benzthiazolil) Disulfides durch die Anodenoxydierung des Anions des

2-Mercaptobenzthiazolata des Natriums (2-MBT) in der wasseralkalischen Lösung gezeigt. Die Abhängigkeit des Höchststromes der Welle der Oxydierung des Aniones 2-MBT von der quadratischen Wurzel und der Geschwindigkeit der Abtastung des Potentials ist linear und tatsächlich geht durch den Anfang der Koordinaten.

Die Eingührung vom Propanol-2 in die Lösung bringt zur bedeutenden Verkleinerung der Höhe der Spitze auf der Vorwelle. Die Spitze ist bei den Potentialen von 0,680 ... 0,765 V gelegen. Offenbar, diese Spitze entspricht der Adsorption des Produktes der Oxydierung des Anions 2-MBT bei den Potentialen auf 0,09 ... 0,11 V positiver, als bei dem Fehlen des Spiritus. Bei der Geschwindigkeit der Abtastung des Potentials von 5 mV/s wird die Spitze auf der Vorwelle verloren. Das Potential der Halbwelle ändert sich nicht.

Die früher bestimmte Tatsache der Bildung in der Anwesenheit der aliphatischen Spiritus des di-(2-benzthiazolil) Disulfides, das leicht aus der Suspension abgesondert wird, ist in der Annahme erklärt, dass die Dimerisation des Radikalen in der Adsorptionsschicht des Spiritus auf der Oberfläche der Elektrode geschieht. Es ist das Schema der Reaktionen des betrachteten Prozesses angeboten

Oxydation anodique de l'anion de 2-mercaptobenzothiazole de sodium en présence de 2-propanol

Résumé: Par la méthode de la voltammétrie est montrée la nature d'adsorption de l'influence de 2-propanol sur le processus de l'obtention de di-(2-benzthiazolil)bisulfure par l'oxydation anodique de l'anion de 2-mercaptobenzothiazole de sodium (2-MBT) dans une solution d'eau alcaline. L'introduction de 2-propanol aboutit à une forte diminution de la hauteur du pic de la préonde. Le pic se trouve auprès des potentiels 0,680...0,765 В. Ce pic doit correspondre à l'adsorption du produit de l'oxydation de l'anion.

Est proposé le schéma des réactions du processus examiné.

Авторы: *Дегтярёва Елена Эдуардовна* – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Химия и химические технологии»; *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии»; *Гладышева Ирина Владимировна* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы, аппараты и технологическая безопасность», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».