



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** **К МАЛОМУ ПАТЕНТУ**

1

(21) 2001465

(22) 15.09.2020

(46) Бюл. 192, 2023

(71)(73) Научно-исследовательский Институт
Таджикского национального университета (TJ)

(72) Бекназарова Н.С. (TJ); Шоалифов Дж.О. (TJ); Хасанов
О.К. (TJ); Сафаров Б.И. (TJ); Абдуллозода С.М. (TJ)

(54) **СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБРАТИМОСТИ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО
ЭЛЕКТРОДА**

(56) 1. Аминджанов А.А. Лигандные электроды и их использование для изучения процессов комплексообразования // Межчастичные взаимодействия в растворах. – Материалы выездной науч. сессии Всесоюз. семинара по химии неводных растворов. – Душанбе, 1991. – С. 6-17.

2. Аминджанов А.О. Координационные соединения рения(V) с амидными и тиамидами лигандами, аспекты их применения/ А.О. Аминджанов, Н.С. Бекназарова // Монография: Душанбе, 2021. 327 с.

3. Рахматуллоев Б.К. Комплексообразование Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом./ Автореф. дисс.. канд. хим. наук.–Душанбе, 2020. 21с.

4. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. – М.: Мир, – 1983. – 360 с.

5. Доэрфель К. Статистика в аналитической химии. М.: «Мир». – 1969, 247

6. Горбачева С.В. Практикум по физической химии. М.: «Высшая школа». – 1974, 344с.

2

7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: «Высшая школа». – 1982, 320 с.

(57) Изобретения относится к окислительно-восстановительным системам состоящей из тиоприна (1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион) и его окисленной формы.

Целью настоящего изобретения является определение обратимости окислительно-восстановительного электрода состоящей из тиоприн и его окисленной формы.

Сущность изобретения заключается в том, что различные навески тиоприна растворялись в среде 6 моль/л HCl, затем потенциометрическим методом титровались соответствующими окислителями, как растворы 0,05NI₂, 0,1NK₂Cr₂O₇ и 0,1NKMnO₄ в среде 6 моль/л HCl при 25 °С. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-5037. Индикаторным электродом служила платиновая пластинка, а электродом сравнения хлорсеребряный электрод. Температуру в ячейке поддерживали, с точностью ± 0,1⁰С. Нормальный потенциал системы состоящего из тиоприна и его окисленной формы устанавливали в зависимости от температуры опыта в течение 1-1,5 часа. После достижения постоянства значений потенциала системы титровали раствором 0,02 моль/л тиоприна. В каждой точке титрования стабильное значение потенциала устанавливалось в течение 5-10 мин.

Изобретения относятся к окислительно-восстановительным системам состоящей из тиоприна (1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион) и его окисленной формы.

Окислительно-восстановительные системы широко используются для изучения процесса комплексообразования различных металлов в растворах. Среди этих систем особое место занимают системы на основе серосодержащих органических соединений и их окисленных форм. Соединение таких систем основывается на обратимом окислении тион или тиолсодержащих органических соединений до соответствующих дисульфидов. Молекула тиоприна, как было установлено в твердом виде находится в тионной форме. В кислых растворах эта форма сохраняется. По этой причине можно предположить, что тиопирин в тионной форме может обратимо окисляться до соответствующего дисульфида под действием окислителей.

Известны способы определения и установления обратимости десяти новых окислительно-восстановительных систем на основе таких тиосодержащих соединений как 1-метил-2-меркаптоимидазол, 2-меркаптоимидазол, 1,2,4-триазолтиол-3(5), 3-метил-1,2,4-триазолтиол-5; 3-этил-1,2,4-триазолтиол-5; 4-метил-1,2,4-триазолтиол; 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол-5; 3-метил-4-фенил-1,2,4-триазолтиол-5; 2-пиридинтиол и др. Различные навески этих тиосоединений растворяли в воде или HCl разной концентрации и проводили потенциометрическое титрование такими окислителями как I_2 , $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$.

Построив зависимость, $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V)$ определяли точку эквивалентности, по которой вычисляли количество электронов, участвующих в процессе окисления тиоамидных соединений. Для всех тиоамидных соединений, по данным потенциометрического титрования, процесс окисления каждой молекулы сопровождается отдачей одного электрона.

Дополнительно проведенные опыты по изучению процесса окисления тиоамидных соединений колориметрическим методом с использованием индикатора, 1% - водного раствора крахмала, а в качестве окислителя 0,05 N раствора монохлорида йода, также подтвердили одноэлектронность процесса их окисления[1].

Известны окислительно-восстановительные системы, широко используемые для определения устойчивости комплексных соединений, как в водных, так и в неводных средах [2]. Среди окислительно-восстановительных систем, используемых для изучения процессов комплексообразования металлов, особое место занимают системы на основе серосодержащих органических соединений и их окисленных форм. Создание таких систем основывается на обратимом окислении тион или тиолсодержащих соединений под действием окислителей до соответствующих дисульфидов. Измерение потенциала окислительно-восстановительной системы, состоящей из органического серосодержащего соединения и его окисленной формы, потенциометрическим методом представляется весьма несложным. Поэтому эти системы нашли практическое применение для исследования процессов комплексообразования различных металлов. Вместе с тем, для получения

надежных и воспроизводимых результатов необходимо строгое соблюдение определенных условий, как и при любом методе исследования. К одной из важных проблем относится установление обратимости процесса окисления серосодержащих соединений.

Наиболее близким аналогом изобретения является метод установления обратимости окислительно – восстановительной системы $2RS \leftrightarrow RSSR-2e^-$, где RS - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в растворах H_2SO_4 разной концентрации и проводили потенциометрическое титрование такими окислителями как I_2 , $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$. При 298 К электродный потенциал этой системы оказался равным 159,8 мВ. Показано, что электродный потенциал системы зависит от природы раствора в котором протекает окислительно-восстановительная реакция (при переходе от раствора соляной кислоты $E^0=129,96$ мВ к серной $E^0=159,8$ мВ потенциал изученной системы возрастает на 30 мВ)[3].

Недостатком является то, что созданные электроды используются только для изучения комплексообразования ионов металлов в растворе.

Целью настоящего изобретения является определение обратимости окислительно-восстановительного электрода состоящей из тиоприна и его окисленной формы.

Для достижения поставленной цели необходимым является определить количество электронов, отдаваемых в процессе окисления тиоприна. Поэтому различные навески тиоприна растворялись в среде 6 моль/л HCl, затем потенциометрическим методом титровались соответствующими окислителями, как растворы 0,05N I_2 , 0,1N $K_2Cr_2O_7$ и 0,1N $KMnO_4$. На Фиг. 1 представлена кривая потенциометрического титрования раствора тиоприна в среде 6 моль/л HCl при 25 °С.

Для установления обратимости процесса окисления тиоприна нами были проверены все условия, которые необходимо соблюдать в соответствии с выдвинутыми критериями в работе [4]. При этом нами установлено, что тиопирин имеет хорошую растворимость в средах хлороводородной кислоты разной концентрации. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-5037. Индикаторным электродом служила платиновая пластинка, а электродом сравнения хлорсеребряный. Температуру в ячейке поддерживали, с точностью $\pm 0,1^\circ C$. Нормальный потенциал системы состоящего из тиоприна и его окисленной формы устанавливалось в зависимости от температуры опыта в течение 1-1,5 часа. После достижения постоянства значений потенциала системы титровали раствором 0,02 моль/л тиоприна. В каждой точке титрования стабильное значение потенциала устанавливалось в течение 5-10 мин.

На фиг. 1. Показана кривая потенциометрического титрования тиоприна в среде 6 моль/л HCl. Окислитель 0,05N I_2

Определяя объем израсходованного окислителя в точке эквивалентности вычисляли количества электронов отдаваемых в процессе окисления тиоприна. Данные потенциометрического титрования тиоприна с использованием таких окислителей, как

$I_2, K_2Cr_2O_7, KMnO_4$ показали, что независимо от природы окислителя и навески, каждая молекула тиопи-

рина окисляется с отдачей одного электрона. Экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты изучения процесса окисления тиопирина потенциометрическим методом в среде 6 моль/л HCl

№	Окислитель и его кон.ция	Навеска тиопирина, г	Объем окислителя в точке экв.сти. мл	Количество электронов
1	$I_2(0,05N)$	0,0215 0,0306	2,3 3,3	1,1 1,1
2	$K_2Cr_2O_7(0,1N)$	0,0468 0,0368	2,06 1,98	0,9 1,1
3	$KMnO_4(0,1N)$	0,0421 0,0415	2,68 2,64	1,3 1,3

Данные таблицы 1 показывают одноэлектронность процесса окисления каждой молекулы тиопирина в среде 6 моль/л HCl. Для дополнительного подтверждения данных таблицы 1 нами колориметрическим методом с использованием в качестве индикатора 1% водного раствора крахмала, а в качестве окислителя 0,05N монохлорида йода, который получали по методике, описанной в [5] был изучен процесс окисления тиопирина. Эти данные также подтвердили одноэлектронный процесс окисления каждой молекулы тиопирина.

С целью, подтверждения обратимости процесса окисления тиопирина до соответствующего дисульфида в растворе 6 моль/л HCl при определенных температурах создавали различную концентрацию окисленной и восстановленной форм путем окисления части исходного тиопирина 0,05N раствором йода. В таблице 2 представлены экспериментальные данные по определению равновесного потенциала системы $[R-S-S-R]/[RS]$, где RS-тиопирин в среде 6 моль/л HCl при 298 К.

Таблица 2

Результаты потенциометрического определения потенциала системы R-S-S-R/RS, где RS-тиопирин в среде 6 моль/л HCl при 298К

$$C_{L}^{исх.} = 0,02 \text{ моль/л, } V_{общ.} = 51 \text{ мл}$$

№	$V_L^{доб.}$, мл	$E_{изм.}$, мВ	[RS]	[R-S-S-R]	$lg \frac{[R-S-S-R]}{[RS]^2}$
1	0,00	205,90	$9,80 \cdot 10^{-4}$	$4,90 \cdot 10^{-4}$	2,71
2	1,00	199,90	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$4,81 \cdot 10^{-4}$	2,42
3	2,00	193,01	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$4,72 \cdot 10^{-4}$	2,21
4	3,00	188,31	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$4,63 \cdot 10^{-4}$	2,05
5	4,00	184,43	$2,37 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{-4}$	1,91
6	5,00	181,62	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$4,46 \cdot 10^{-4}$	1,79
7	6,00	178,72	$2,98 \cdot 10^{-3}$	$4,39 \cdot 10^{-4}$	1,69
8	7,00	176,13	$3,27 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-4}$	1,60
9	8,00	173,64	$3,56 \cdot 10^{-3}$	$4,24 \cdot 10^{-4}$	1,52
10	10,00	170,30	$4,10 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-4}$	1,39
11	12,00	167,00	$4,60 \cdot 10^{-3}$	$3,97 \cdot 10^{-4}$	1,27
12	15,00	163,42	$5,30 \cdot 10^{-3}$	$3,79 \cdot 10^{-4}$	1,13
13	18,00	160,33	$5,94 \cdot 10^{-3}$	$3,62 \cdot 10^{-4}$	1,01
14	20,00	158,37	$6,33 \cdot 10^{-3}$	$3,52 \cdot 10^{-4}$	0,94
15	22,00	156,67	$6,71 \cdot 10^{-3}$	$3,43 \cdot 10^{-4}$	0,88
16	25,00	154,70	$7,24 \cdot 10^{-3}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$	0,80
17	28,00	152,83	$7,73 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$	0,72
18	30,00	151,60	$8,02 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$	0,68
19	32,00	150,85	$8,31 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-4}$	0,64
20	35,00	149,70	$8,72 \cdot 10^{-3}$	$2,91 \cdot 10^{-4}$	0,58
21	38,00	148,51	$9,10 \cdot 10^{-3}$	$2,81 \cdot 10^{-4}$	0,53
22	40,00	147,63	$9,34 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-4}$	0,49
23	45,00	146,74	$9,89 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$	0,42
24	50,00	145,55	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	0,36
25	55,00	143,97	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-4}$	0,30

Построенные на основании данных таблицы 2, а также по данным зависимостей равновесного потенциала системы, состоящей из тиопирина и его окисленной формы от $Lg \frac{[R-S-S-R]}{[RS]^2}$ в среде 6

моль/л HCl в интервале температур 273÷338К представлены на фиг.2.

На Фиг.2. показаны зависимость равновесного потенциала системы от логарифма отношения окис

ленной и восстановленной форм тиопирина при различных температурах, К: 1-273; 2-288; 3-298; 4-308; 5-318; 6-328; 7-338

Из фиг. 2 видно, что зависимости $E_1 = f\left(\lg \frac{[R-S-S-R]}{[RS]^2}\right)$ при всех температурах имеет линейный характер с тангенсом угла наклона от 26,84 до 33,64 мВ, что свидетельствует об обратимости процесса окисления тиопирина. С целью, нахож-

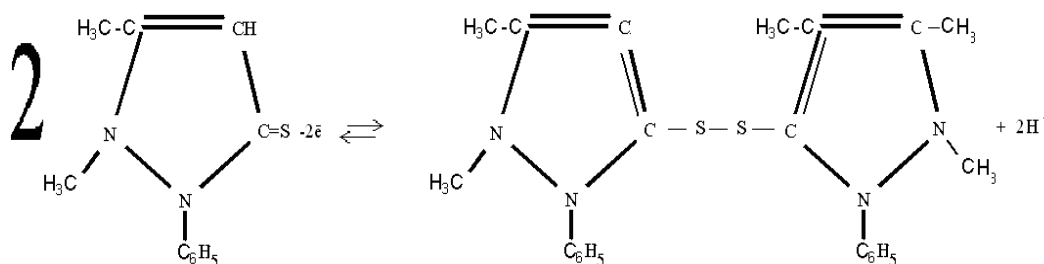
дения точных значений реального потенциала окислительно-восстановительной системы, состоящей из тиопирина и его окисленной формы, а также нахождения коэффициента в уравнении Нернста и их доверительных интервалов, полученные экспериментальные данные были обработаны регрессионным методом с использованием коэффициента Стьюдента $\alpha = 0,95$ (табл. 3) [6].

Таблица 3

Значения E° и $tg\alpha$ для системы R-S-S-R/RS, где RS- тиопирин, в среде 6 моль/л HCl в интервале температур 273÷338 К

T, К	E° , мВ	$tg\alpha$, мВ
273	$101,62 \pm 0,90$	$26,84 \pm 0,69$
288	$115,82 \pm 0,90$	$27,55 \pm 0,69$
298	$129,96 \pm 0,80$	$29,10 \pm 0,61$
308	$137,71 \pm 0,43$	$29,57 \pm 0,33$
318	$150,87 \pm 0,28$	$31,11 \pm 0,22$
328	$160,86 \pm 1,16$	$31,95 \pm 0,89$
338	$170,90 \pm 0,62$	$33,64 \pm 0,48$

Из таблицы 3 видно, что с повышением температуры величина реального потенциала окислительно-восстановительной системы, содержащей, тиопирин и его окисленную форму



возрастает, что указывает на эндотермичность процесса окисления. На основании полученных экспериментальных данных можно предложить схему процесса окисления тиопирина:

С целью более полного описания реакции обратимого окисления тиопирина до его дисульфида были вычислены изменения термодинамических функций этого процесса. При этом величина изменения энтропии определялось по известному уравнению [7].

$$\Delta S = nF \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

Величину изменения изобретено-изотермического потенциала (ΔG) и константу равно

весия изучаемого процесса определяли по уравнениям:

$$-\Delta G = 2,303RT \lg K; \quad \lg K = \frac{E n F}{2,303RT}$$

С использованием вычисленных величин ΔS и ΔG определялась величина изменения энтальпии

$$(\Delta H) \text{ по формуле } \Delta H = \frac{\Delta G - \Delta S T}{T} \text{ (табл.4).}$$

Значение термодинамических функций процесса окисления тиопирина в среде 6 моль/л HCl в интервале температур 288÷338 К

T, K	288	298	308	318	328	338
lgK	4,05	4,39	4,50	4,78	4,94	5,01
ΔS , Дж моль.К	274,00	272,85	149,55	253,90	192,77	193,70
$-\Delta G$, кДж моль.К	22,33	25,04	26,52	29,10	31,02	32,40
ΔH , кДж моль.К	56,58	56,26	19,53	51,64	32,21	33,08

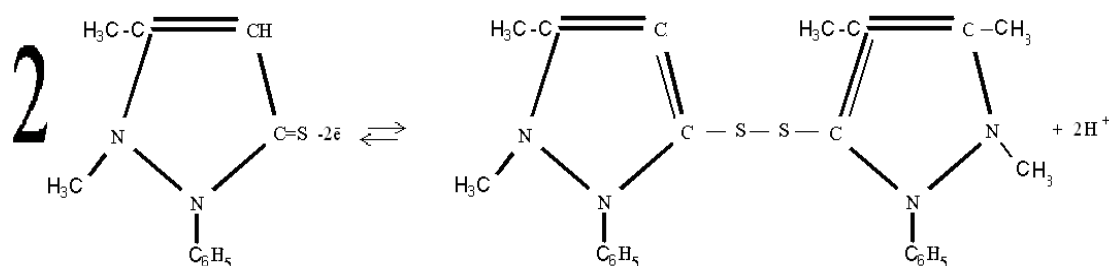
Таким образом, предлагаемый способ позволяет потенциометрическим методом с использованием платинового и хлорсеребряного электрода и компь

ютерных программ получить дополнительные сведения о составе образующихся комплексных частиц, их устойчивости, области их существования и термодинамических функциях.

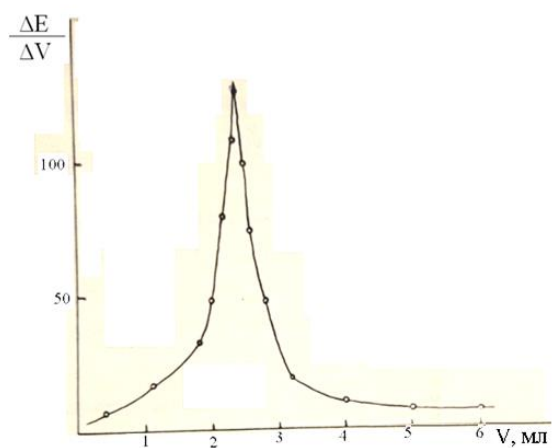
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ определения обратимости окислительно-восстановительного электрода, включающий растворение тиопирина в кислой среде при температуре 25°C и потенциометрическим методом титрование с помощью соответствующими окислителями, как I₂, K₂Cr₂O₇ и KMnO₄ и установление количество электронов участвующих в процессе окисления, **отличающийся тем, что** различные навески тиопирина растворяют в среде 6 моль/л HCl, в качестве окислителя при титровании используют 0,05N монохлорида йода, и проводят потенциометрическое титрование с помощью компаратора напряжения Р-5037, причем в качестве индикаторного электрода используют платиновую пла-

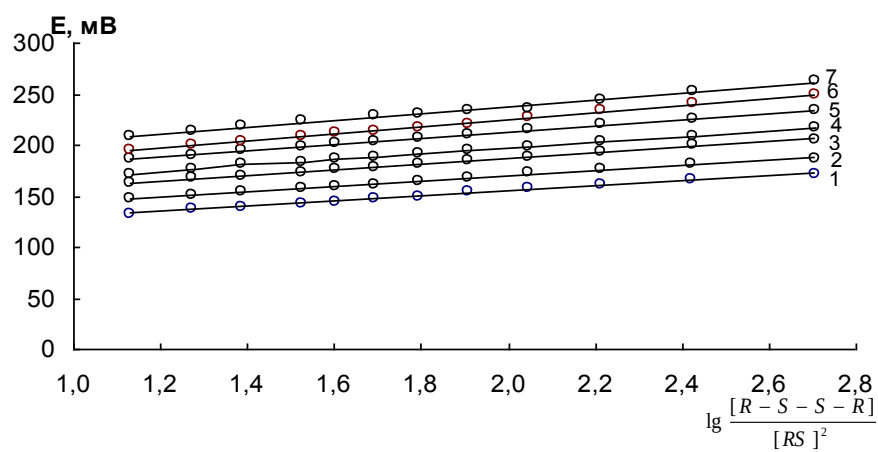
стинку, а электродом сравнения хлорсеребряный электрод, при этом температуру в ячейке поддерживают с точностью $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, нормальный потенциал системы состоящего из тиопирина и его окисленной формы устанавливают в зависимости от температуры опыта в течение 1-1,5 часа, после получения постоянства значений потенциала системы титруют раствором 0,02 моль/л тиопирина, и в каждой точке титрования устанавливают стабильное значение потенциала в течение 5-10 мин., и на основе получения экспериментальных данных предлагают схему процесса окисления тиопирина:



Способ определения обратимости окислительно-восстановительного электрода



Фиг. 1



Фиг. 2

Компьютерный набор: Нигораи А.