

УДК 543.552:547.562

Н.Л. Иванченко, К.Г. Боголицын, А.Н. Шкаев, Е.Ф. Потапова

Иванченко Николай Леонидович родился в 1980 г., окончил в 2003 г. Архангельский государственный технический университет, аспирант кафедры теоретической и прикладной химии. Имеет 6 печатных работ в области исследования модельных соединений структурного звена лигнина в смешанных растворителях методом вольтамперометрии.



Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии АГТУ, академик МАНЭБ и РАИН, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 350 научных трудов в области физико-химических процессов переработки древесины.



Шкаев Андрей Николаевич родился в 1970 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет 25 научных работ в области химии и химической технологии древесины.

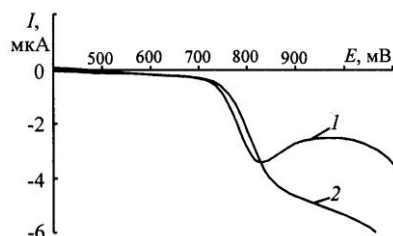
**ИЗУЧЕНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ ГВАЯКОЛА
В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СРЕДАХ МЕТОДОМ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Установлено, что минимальная степень сольватации гваякола наблюдается при концентрации этанола 40 %, максимальная – при концентрации 0 и 60 %.

Ключевые слова: вольтамперометрия, гваякол, сольватация, коэффициент диффузии, вращающийся дисковый электрод, водно-этанольная среда.

В настоящее время для исследования процессов сольватации используют различные методы. Одни из них позволяют определять состав сольватной оболочки, например, по спектральным или калориметрическим данным, другие основаны на изучении подвижности сольватированных частиц. К ним можно отнести кондуктометрию, метод меченых атомов и вольтамперометрию [6]. Естественно, что ни один из методов не обладает универсальностью, чтобы дать полное описание такого сложного процесса, как сольватация. Тем не менее, вольтамперометрия, с нашей точки зрения, обладает рядом преимуществ по сравнению с остальными методами. Достаточная простота конструкции аппаратуры и высокая точность измерения экспериментально определяемых величин (сила электрического тока, потенциал) делают этот метод одним из самых надежных и точных для определения коэффициентов диффузии различных частиц в растворах. Вольтамперометрия, в отличие от кондуктометрии, может быть использована для

Рис. 1. Вольтамперограммы гваякола на платиновом электроде в растворе этилового (50 % об.) спирта (концентрация фонового электролита 0,1 моль/л; скорость развертки 100 мВ/с): 1 – на стационарном электроде; 2 – на вращающемся электроде (167 рад/с)



исследования неионизированных частиц. Такими частицами в кислой среде являются молекулы модельных соединений структурного звена лигнина. На основании полученных значений коэффициентов диффузии можно оценить объем сольватированных частиц и толщину сольватной оболочки в различных растворителях. Эти данные могут дать полезную информацию для более полного представления о механизме и кинетике процессов, протекающих в смешанных растворителях, которые находят широкое применение, в том числе, и как делигнифицирующие агенты.

Применение вращающегося электрода позволяет значительно увеличить чувствительность вольтамперометрического метода за счет уменьшения толщины диффузионного слоя и увеличения диффузионного потока деполаризатора к электроду. Кривые ток – напряжение при постоянной скорости вращения для неосложненного быстрого переноса заряда похожи на полярограмму. Максимумы, характерные для вольтамперных кривых, снятых на стационарных электродах, исчезают на вращающихся электродах (рис. 1).

Это объясняется тем, что поверхность электрода в форме диска, вращающегося в жидкости, является равнодоступной в диффузионном отношении. Кроме того, уменьшается диффузионный слой, а сила тока на вращающемся электроде быстро стабилизируется, что способствует установлению равновесия между скоростями диффузии и электрохимической реакции. В работах [1, 2] установлено, что значения потенциала полуволны зависят от материала электрода (вследствие адсорбционных процессов и отличия в механизме электроокисления на поверхности электрода) и скорости развертки потенциала.

Целью работы явилось определение коэффициентов диффузии гваякола в водно-этанольной среде для оценки величины сольватации во всем диапазоне концентраций (0 ... 90 % об.) смешанного растворителя.

Вольтамперометрические кривые снимали в трехэлектродной ячейке анализатора «Экотест-ВА». Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательным – стеклоуглеродная ячейка, рабочим – платиновый дисковый электрод (площадь поверхности 0,95 мм²). В качестве фонового электролита использовали хлорид тетраметиламмония концентраций 0,1 моль/л. Концентрация гваякола во всех измерениях была постоянной и составляла 0,001 моль/л. Исследуемые растворы подкисляли соляной кислотой до pH 2. Для удаления растворенного кислорода раствор продували аргоном, насыщенным парами этанола требуемой концентрации.

Измерения проводили при температуре $(25 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$. Для получения воспроизводимых результатов поверхность рабочего платинового электрода подвергали специальной обработке: выдерживали в концентрированной HNO_3 , промывали бидистиллятом и этанолом, полировали на фильтровальной бумаге, после чего опять промывали бидистиллятом.

Необходимо соблюдение следующих условий [3]: ламинарность и отсутствие естественной конвекции, так как все уравнения для вращающегося дискового электрода справедливы только для ламинарного потока жидкости, который должен поддерживаться при числе Рейнольдса $\text{Re} \approx 10 \div 10^4$:

$$\text{Re} = r^2 \omega v_k^{-1}, \quad (1)$$

где r – радиус вращающегося дискового электрода, включая изолирующую трубку, м;

ω – угловая скорость вращения, рад/с;

v_k – кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$.

На основании уравнения (1) был выбран диапазон скоростей вращения электрода $65 \dots 212$ рад/с, который удовлетворяет условиям ламинарности потока жидкости и находится в диапазоне $\text{Re} \approx 600 \div 5300$ ($r = 0,005$ м).

В случае, когда ток лимитирован исключительно скоростью массопереноса к электроду, применимо уравнение:

$$I_{\text{пред}} = 0,62nAFc_0D^{2/3}v_k^{-1/6}\omega^{1/2}, \quad (2)$$

где $I_{\text{пред}}$ – предельный ток, мкА;

n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

A – площадь вращающегося дискового электрода, м^2 ;

F – постоянная Фарадея, Кл/моль;

c_0 – концентрация субстрата в объеме раствора, моль/ м^3 ;

D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$.

Из уравнения (2) следует, что измерения на вращающемся дисковом электроде могут дать информацию о числе электронов, участвующих в электрохимической реакции на электроде, коэффициентах диффузии, концентрации растворенного вещества и кинематической вязкости раствора, если известны остальные параметры [3].

Для определения коэффициентов диффузии использовали уравнение (2): $I_{\text{пред}}$ находили непосредственно из вольтамперной кривой для каждой скорости вращения электрода; кинематическую вязкость раствора принимали равной вязкости смешанного растворителя по литературным данным [4] (табл. 1).

Предельный ток в сильной степени зависит от скорости вращения электрода [3]. Согласно уравнению (2), должна наблюдаться линейная зависимость предельного тока от скорости вращения электрода и соответственно

Таблица 1

Значения предельного тока и кинематической вязкости водно-этанольных растворов гваякола

| Концентрация этанола, % об. | Значения $I_{пред}$, мкА, при скорости вращения электрода, рад/с | | | | | $\nu_k \cdot 10^6$, M^2/c |
|-----------------------------|---|------|------|------|------|------------------------------|
| | 65 | 94 | 128 | 167 | 212 | |
| 0 | 5,64 | 5,90 | 6,50 | 7,00 | 7,28 | 0,896 |
| 10 | 4,89 | 5,25 | 5,86 | 6,32 | 6,68 | 1,235 |
| 20 | 3,94 | 4,38 | 4,82 | 5,41 | 5,76 | 1,724 |
| 30 | 3,54 | 3,89 | 4,23 | 4,69 | 5,06 | 2,097 |
| 40 | 3,68 | 3,97 | 4,42 | 4,84 | 5,32 | 2,360 |
| 50 | 3,16 | 3,35 | 3,57 | 3,84 | 4,11 | 2,509 |
| 60 | 2,68 | 2,87 | 3,11 | 3,32 | 3,49 | 2,539 |
| 70 | 3,00 | 3,29 | 3,58 | 3,92 | 4,29 | 2,440 |
| 80 | 3,58 | 3,95 | 4,42 | 4,89 | 5,32 | 2,201 |
| 90 | 4,67 | 5,21 | 5,81 | 6,36 | 7,15 | 1,808 |

полученные значения коэффициентов диффузии не должны зависеть от скорости вращения электрода.

Однако полученные экспериментальные значения коэффициентов диффузии для гваякола заметно снижаются с увеличением скорости вращения электрода в диапазоне до 167 рад/с (рис. 2). Из приведенных зависимостей видно, что коэффициенты диффузии следует определять при скорости вращения электрода более 167 рад/с, так как в этой области они практически не зависят от скорости.

По полученным данным построены графики, отражающие влияние концентрации этанола в растворе при электрохимическом окислении на вращающемся платиновом электроде при разных скоростях вращения электрода на коэффициенты диффузии гваякола (рис. 3).

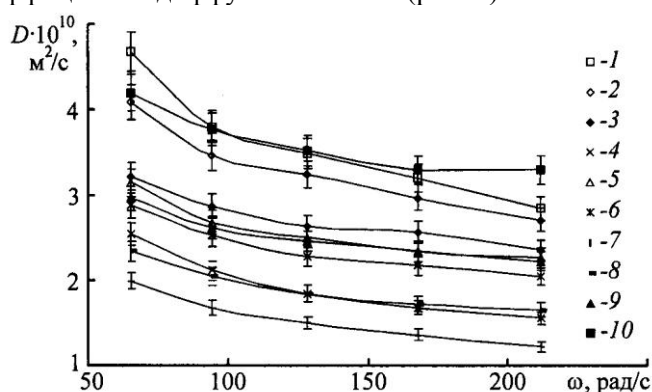
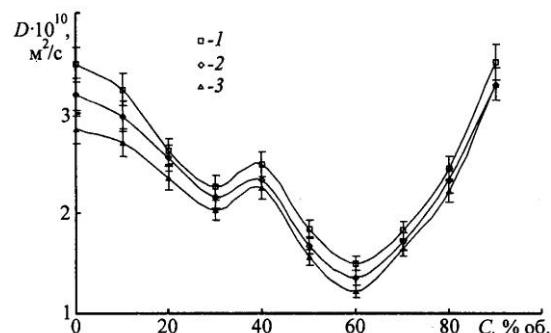


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии гваякола D от скорости вращения дискового электрода ω при разной концентрации этанола, % об.: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70; 9 – 80; 10 – 90

Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии гваякола (10^{-3} моль/л) от содержания в растворе этилового спирта C при разной скорости вращения рабочего электрода, рад/с:
1 – 128, 2 – 167, 3 – 212



Как видно из рис. 3, на кривой зависимости коэффициента диффузии от состава смешанного растворителя в области концентрации этилового спирта 40 % об. наблюдается максимум, а в области 30 и 60 % об. – минимумы. Вероятно, это можно объяснить перестройкой сольватной оболочки, которая происходит при переходе к более концентрированным спиртовым растворам.

По уравнению Стокса – Эйнштейна [5] были рассчитаны теоретические значения коэффициентов диффузии $D_{\text{теор}}$ гваякола в исследуемых растворах по следующей формуле:

$$D_{\text{теор}} = \frac{kT}{6\pi r\eta}, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – температура, К;

r – радиус молекулы (принимали, что молекула представляет жестко-упругую сферу), м;

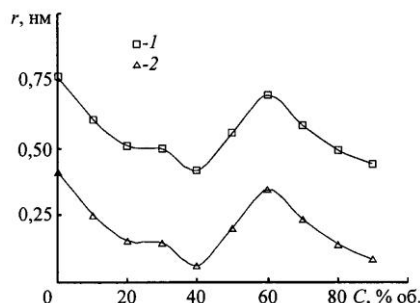
η – динамическая вязкость раствора, кг/(м·с).

Таблица 2

Значения коэффициентов диффузии гваякола, рассчитанных по уравнениям предельного тока (2) и Стокса–Эйнштейна (3)

| Концентрация этанола, % об. | Значения $D_{\text{эксп}} \cdot 10^{10}$, м ² /с, при скорости вращения электрода, рад/с | | | $D_{\text{теор}} \cdot 10^{10}$, м ² /с |
|-----------------------------|--|-------|-------|---|
| | 128 | 167 | 212 | |
| 0 | 3,492 | 3,195 | 2,839 | 6,938 |
| 10 | 3,240 | 2,970 | 2,705 | 5,097 |
| 20 | 2,627 | 2,557 | 2,354 | 3,693 |
| 30 | 2,268 | 2,167 | 2,035 | 3,071 |
| 40 | 2,495 | 2,340 | 2,260 | 2,771 |
| 50 | 1,839 | 1,679 | 1,558 | 2,657 |
| 60 | 1,410 | 1,354 | 1,223 | 2,686 |
| 70 | 1,834 | 1,720 | 1,650 | 2,870 |
| 80 | 2,452 | 2,335 | 2,221 | 3,280 |
| 90 | 3,518 | 3,298 | 3,294 | 4,137 |

Рис. 4. Зависимость радиуса r сольватированной молекулы гваякола от концентрации этилового спирта (коэффициент диффузии определяли при $\omega = 167$ рад/с): 1 – экспериментальное значение радиуса сольватированной частицы; 2 – величина сольватной оболочки



Результаты экспериментов представлены в табл. 2; здесь же приведены численные значения коэффициентов $D_{\text{эксп}}$, вычисленные по уравнению (2). Видно, что $D_{\text{теор}}$ превышают значения $D_{\text{эксп}}$ для всех скоростей вращения дискового электрода. По нашему мнению, разница между этими значениями вызвана образованием сольватной оболочки. Как видно из рис. 4, в водном растворе молекулы гваякола сильно сольватированы, по мере увеличения объемной доли этилового спирта в водном растворе степень сольватации ослабевает и при достижении критического значения (около 40 % об.) становится минимальной. Происходящая перестройка сольватной оболочки приводит к увеличению радиуса сольватированных частиц и при 60 % об. достигает максимума, затем радиус сольватированных частиц снова уменьшается. Дальнейшее увеличение подвижности молекул гваякола в этаноле концентрацией 90 % об., по-видимому, можно объяснить влиянием на диффузию кислотно-основных свойств системы, которые изменяются с повышением доли более основного растворителя.

Выводы

С помощью метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциалов оценена степень сольватации гваякола в смешанном растворителе вода – этанол. Показано, что минимальная степень сольватации наблюдается при концентрации этанола 40 % об., максимальная – при концентрации этанола 0 и 60 % об.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванченко, Н.Л. Анодное окисление гваякола, гидрохинона и ванилина в водно-этанольных средах [Текст] / Н.Л. Иванченко, К.Г. Боголицын, А.Н. Шкаев, Е.Ф. Потапова // Современная наука и образование в решении проблем экономики Европейского Севера: матер. междунар. научно-техн. конф., посвященной 75-летию АЛТИ–АГТУ. – Архангельск, 2004. – Т. 1. – С. 215–217
2. Иванченко, Н.Л. Вольтамперометрия модельных соединений структурного звена лигнина в водно-этанольной среде [Текст] / Н.Л. Иванченко, К.Г. Боголицын, А.Н. Шкаев, Е.Ф. Потапова // Физикохимия лигнина: матер. междунар. конф. – Архангельск, 2005. – С. 194–197.

3. Органическая электрохимия [Текст]: в 2 кн.: Кн. 1 / Под ред. М. Байзера и Х. Лунда; пер. с англ. под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. – М.: Химия, 1988. – 470 с.
4. Справочник химика. Т. 1. [Текст]. – М.; Л., 1965. – 1008 с.
5. *Стромберг, А.Г.* Физическая химия [Текст]: учеб. для хим. специальностей вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. шк., 2003. – 527 с.
6. *Фиалков, Ю.Я.* Физическая химия неводных растворов [Текст] / Ю.Я. Фиалков, А.Н. Житомирский, Ю.А. Тарасенко. – Л.: Химия, 1973. – 376 с.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 5.06.06

N.L. Ivanchenko, K.G. Bogolitsyn, A.N. Shkaev, E.F. Potapova
**Studying Guaiacol Solvation in Water-ethanol Media by
Using Voltammetry Method**

It is determined that a minimal guaiacol solvation degree is observed at the ethanol concentration of 40% and a maximal one is observed at the concentration of 0 and 60%.