

УДК 621.357

В.Д. Калугин¹, А.А. Киреев¹, Н.С. Опалева², О.В. Сидоренко³, М.В. Кустов¹

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ С ДОБАВКАМИ ВОДЫ

¹Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков,²Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,³Харьковский национальный педагогический университет имени Г.С. Сковороды

Экспериментально установлено, что предельный ток восстановления (j_c) алифатических спиртов уменьшается с увеличением n (при $\omega_{H_2O}=0$) и симбатно возрастает с увеличением ω_{H_2O} (от 0 до 25 % объёмн.) за счёт автопротонизации молекул $R(OH)_n$ и протонирования их молекулами H_2O . В результате сопоставления зависимостей: $j_c - \omega_{H_2O}$ и $pK_{ai} - \omega_{H_2O}$ установлено, что характеристики j_c и pK_{ai} с увеличением n имеют противоположный характер. Сделан вывод, что природа предельного тока при электрохимическом восстановлении алифатических спиртов различной атомности связана как с особенностями процесса автоионизации, так и с увеличением динамической вязкости.

Введение

Впервые представление о возможности электровосстановления алифатических спиртов – $R(OH)_n$ (метанол, этиленгликоль, глицерин) различной атомности (n) высказано в работе [1] в связи с выяснением причин очень низких выходов по току германия ($ВТ_{Ge} \approx 3-4\%$) в спиртовых растворах германирования. Предположение о возможном расходовании тока на неосновной фарадеевский процесс – электровосстановление молекул растворителя основано на явлениях диссоциации (имеют $pH < 7,0$) [2, 3] и возможной автоионизации молекул $R(OH)_n$ [4]. Представление о возможном восстановлении автоионизованных молекул спиртов на катоде ранее не рассматривали потому, что при растворении сильных электролитов ($GeCl_4$, $LiCl$, KCl) в алифатических спиртах образуются комплексы типа $GeCl_{4-m} \cdot R(OH)_{n-m}$ и молекулы HCl , на разряд которых и тратится практически все электричество (т.к. $\Delta E(H_2/2H^+) \ll \Delta E(Ge^0/Ge^{+4})$). Целью данных исследований является установление факта электровосстановления $R(OH)_n$, для чего выполнены вольтамперметрические исследования как в чистых спиртах, так и с добавлением воды (H_2O – протонирующий растворитель по отношению к $R(OH)_n$, поскольку $pK_{ai}(R(OH)_n) > pK_{ai}(H_2O)$ [3]).

Экспериментальная часть

Вольтамперметрические исследования проведены в режиме динамической вольтамперметрии на Nb-катоде. В качестве электрода сравнения использованы различные электрохимические системы (Nb-катод, каломельный электрод) с различными электролитическими ключами. Измерения ЭДС (E) цепи "рабочий электрод – электрод сравнения" выполнены на потенциостате П-5827 с электронным регистратором КСП-4. Относительная ошибка графического определения предельного тока для 5-6 измерений в одинаковых условиях опыта составляла не более 1,0 – 1,5%. Водные растворы спиртов готовили объёмным методом, из реактивов квалификации "хч" или "чда", на бидистиллированной воде (удельная электропроводность не более $2 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$).

Обсуждение полученных результатов

Сопоставительный анализ представленных на рис. 1 и 2 результатов показал, что предельный ток (j_c) катодного восстановления чистых спиртов ($\omega_{H_2O}=0$) уменьшается с увеличением атомности (n) – рис. 1, в то время как абсолютные значения констант автоионизации (pK_{ai}) – уменьшаются (т.е. концентрации H^+ -содержащих частиц, определяющих природу j_c , с увеличением n – возрастают (рис.2).

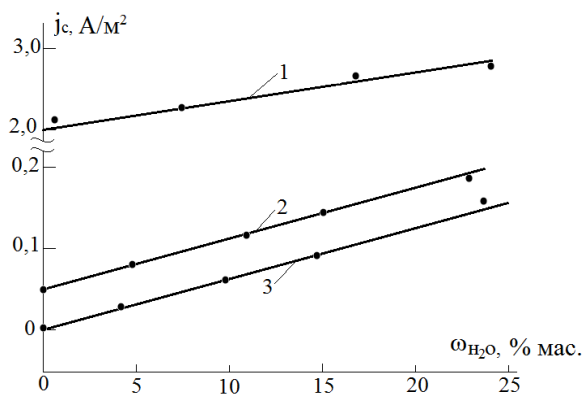


Рис. 1. Влияние содержания воды (ω_{H_2O}) в спиртово-водных смесях на предельный ток (j_c) восстановления. Катод – Nb, анод – Pt, $T = 293,0K$. Спирты: 1 – CH_3OH , 2 – $(CH_2OH)_2$, 3 – $(CH_2OH)_2НСОН$

При введении добавок H_2O (до 25 % масс.) антибатный характер хода зависимостей " $j_c - \omega_{H_2O}$ " и " $pK_{ai} - \omega_{H_2O}$ " сохраняется за счёт дополнительного эффекта протонизации молекул $R(OH)_n$ молекулами H_2O или собственного автопротонирования молекул H_2O .

Для установления причин антибатного характера зависимостей между j_c и $C(R(OH)_n \cdot H^+)$ в растворах спиртов различной атомности нами проанализирован характер изменения физико-химических и электрохимических параметров алифатических спиртов различной атомности – рис.3. Как видно из рисунка, антибатный характер хода наблюдается