

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS

Julija Uljanionok

**Cu(I) KOMPLEKSŲ VAIDMUO GLICINATINIŲ
IR MALEATINIŲ Cu(II) KOMPLEKSŲ
ELEKTROCHEMINĖS REDUKCIJOS
PROCESUOSE**

Daktaro disertacija

Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2009

Disertacija rengta 2006-2009 metais Chemijos institute

Mokslinis vadovas:

Prof., habil. dr Arvydas Survila

Chemijos institutas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P

TURINYS

Pagrindinių simbolių ir santrumpų sąrašas	5
1. ĮVADAS	6
2. LITERATŪROS APŽVALGA	9
2.1. Bendrosios sąvokos	9
2.2. Stadijinės krūvių pernašos elektrocheminė analizė	11
2.3. Glicinatinių Cu(II) kompleksų redukcija	14
2.4. Procesai, susiję su Cu(II) kompleksų redukcija	17
2.4.1. Oksidų susidarymas ant vario elektrodo paviršiaus	17
2.4.2. Vandensilio skyrimasis, dalyvaujant ligandams	21
2.5. Cu(I) kompleksai ir ligandai	23
3. DARBO METODIKA	29
3.1. Medžiagos ir tirpalai	29
3.2. Elektrocheminės celės ir elektrodai	30
3.3. Parengiamoji elektrolizė	31
3.4. pH-metrija	31
3.5. Voltamperometrija	31
3.6. Tirpalų absorbcinė spektrofotometrija	32
3.7. Elektrocheminė kvarco kristalo mikrogravimetrija	32
3.8. Elektrocheminė impedanso spektroskopija	33
4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	35
4.1. Pusiausvyrinės Cu(II) ir maleino rūgšties tirpalų charakteristikos	35
4.1.1. Ligando protonizacijos konstantos	35
4.1.2. Cu(II) maleatinių kompleksų stabilumas	43
4.2. Teorinis modelis	52
4.3. Kinetinės elektrocheminių procesų charakteristikos	56
4.3.1. Sistema Cu Cu(II), glicinas	56
4.3.2. Sistema Cu Cu(II), maleino rūgštis	65
4.4. Cu(I) junginių susidarymas sistemoje Cu Cu(II), maleino rūgštis	78
4.5. Parengiamosios elektrolizės įtaka	88

4.6. Rezultatų apibendrinimas	95
5. IŠVADOS	100
LITERATŪRA	102
MOKSLINIŲ DARBŲ SĄRAŠAS	109
SUMMARY	110

PAGRINDINIŲ SIMBOLIŲ IR SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

A – spinduliuotės sugertis (tirpalo optinis tankis)	α_c – katodinis krūvio pernašos koeficientas
c – bendroji koncentracija	β_j – komplekso ML_j suminė stabilumo konstanta
D – difuzijos koeficientas	β_m^H – protonizuoto ligando LH_m suminė stabilumo konstanta
E – elektrodo potencialas	γ – aktyvumo koeficientas
f – dažnis	δ – difuzijos sluoksnio storis
F – Faradėjaus konstanta	ε – absorbcijos (sugerties, ekstinkcijos) koeficientas
h – Planko konstanta	η – viršįtampis
i – srovės tankis	λ – spinduliuotės bangos ilgis
i_0 – mainų srovės tankis	ν – spinduliuotės dažnis;
I – tirpalo joninė jėga	kinematinis tirpalo klampis
j – menamasis vienetas ($\sqrt{-1}$)	ψ – elektrinės fazės kampas
K – pusiausvyros konstanta	σ – Varburgo konstanta
K_w – vandens joninė sandauga	ω – ciklinis dažnis ($2\pi f$)
l – sluoksnio storis	Ω – ciklinis elektrodo sukimosi greitis
m – masė	C – elektrinė talpa
M – molinė masė	O – ribotos difuzijos elementas
n – elektronų skaičius	Q – pastoviosios fazės elementas
R – universalioji dujų konstanta	R – varža
t – laikas	W – Varburgo impedansas
T – absoliuti temperatūra	EAK – elektriškai aktyvus kompleksas
u – pagalbinis kintamasis	EIS – elektrocheminė impedanso spektroskopija
v – potencialo skleidimo greitis	EKKM – elektrocheminė kvarco kristalo mikrogravimetrija
V – tirpalo tūris	NTP – normuota Tafelio priklausomybė
x – koordinatė, statmena elektrodo plokštumai	SDE – sukamas diskinis elektrodas
Y – admitansas	
z – jono krūvinis skaičius	
Z – impedansas	
α_a – anodinis krūvio pernašos koeficientas	

1. ĮVADAS

Vienvalenčio vario junginiai yra įvairių cheminių virsmų, kuriuose dalyvauja varis, tarpinis produktas. Tokie procesai ne tik yra taikomi įvairiose gamybose; jie vyksta ir natūraliai mus supančioje aplinkoje. Mikrobiologinė vario rūdų erozija, skatinanti vario junginių išplitimą, atlieka dvejoją vaidmenį. Pirmiausia ji sukuria mikroelemento, kuris dalyvauja svarbiuose gyvybę palaikančiuose procesuose, atsargas. Kita vertus, didesni vario kiekiai, patekę į aplinką, gali būti ir žalingi, todėl reikia turėti priemonių jų detoksikacijai. Viena iš jų – ligandų panaudojimas, kurie, sudarydami patvarius kompleksinius junginius, sukuria palankias sąlygas vario junginių stabilizacijai ir nukenksminimui.

Formuojant vario dangas elektrolizės būdu, taip pat susidaro įvairaus oksidacijos laipsnio vario junginiai. Todėl pusiausvyrines Cu(II) ir Cu(I) sistemų charakteristikas bei jose vykstančių redoks procesų kinetiką yra patogu tirti elektrocheminiais metodais. Tokie tyrimai turi teorinės ir praktinės reikšmės. Jų rezultatai galėtų būti naudingi tolimesniam elektrocheminės kinetikos teorijos vystymui, o informaciją apie Cu(I) junginių elektrocheminius virsmus galima būtų panaudoti, sprendžiant kai kurias galvanostegijos ekologines problemas. Be to, papildomos žinios apie naudotų ligandų savybes prisidėtų prie jų analizės metodų tobulinimo ir taikymo sričių plėtimo.

Šio **darbo objektu** yra glicinatinų ir maleatinų Cu(II) kompleksų elektrocheminės redukcijos procesai.

Pagrindinis disertacinio **darbo tikslas** – nustatyti ir palyginti sistemų Cu|Cu(II), glicinas ir Cu|Cu(II), maleino rūgštis pagrindines elektrochemines charakteristikas ir nustatyti, kokios įtakos joms turi tarpinio oksidacijos laipsnio Cu(I) kompleksų susidarymas.

Uždaviniai:

- nustatyti Cu(II) ir maleino rūgšties tirpalų pusiausvyrines charakteristikas;

- suformuluoti teorinį modelį, įvertinantį stadijinės krūvio pernašos procesus labiliųjų kompleksų sistemose;
- nustatyti šarminių metalų katijonų įtaką glicinatinių vario kompleksų redukcijos kinetikai;
- ištirti maleatinių Cu(II) kompleksų redukcijos kinetiką;
- išanalizuoti Cu(I) generacijos mechanizmus ir kinetiką sistemoje Cu|Cu(II), maleino rūgštis.

Darbo mokslinis naujumas:

- pasiūlytos naujos eksperimentinių pH-metrinių ir spektrofotometrinių duomenų analizės modifikacijos, sukuriant adekvatų kiekybinį aprašymą;
- nustatytos sulfatinių Cu(II) ir maleino rūgšties tirpalų pusiausvyrinės charakteristikos;
- nustatyta foninio elektrolito prigimties įtaka glicinatinių kompleksų redukcijos kinetikai;
- išanalizuoti Cu(I) generacijos dėsningumai sistemoje Cu|Cu(II), maleino rūgštis;
- ištirti parengiamosios maleatinių tirpalų elektrolizės ypatumai.

Ginamieji teiginiai:

- Titravimo lygtis, įvertinanti masės ir krūvio balansą bei praskiedimo efektus, gerai aprašo eksperimentinius pH-metrijos duomenis su tokiomis maleato protonizacijos konstantų reikšmėmis: $\log \beta_1^H = 6,05$, $\log \beta_2^H = 7,48$. Foninio elektrolito (0,3 M K_2SO_4) priedai silpnina maleato anijono sąveiką su hidratuotais protonais.
- Cu(II) maleatinių kompleksų stabilumui įvertinti pasiūlytas spektrofotometrinių duomenų analizės metodas, kuriame absorbcijos spektrų kiekybiniam aprašymui panaudotas pasiskirstymo dėsnis, išplaukiantis

iš valdomo harmoninio osciliatoriaus teorijos. Nustatyta, kad monoligandinio komplekso stabilumo konstanta $\beta_1 = 10^{2.2}$.

- Sistemos Cu|Cu(II), glicinas charakterizavimui tinka pagrindiniai formaliosios elektrocheminės kinetikos dėsniniai, aprašantys chemiškai sąveikaujančių dalelių difuzinį masės transportą bei stadijinį krūvio pernašos procesą. Monoligandinio komplekso redukcijos parametrai priklauso nuo foninio elektrolito prigimties: sekoje $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cs}^+$ pirmojo elektrono pernašos mainų srovės tankis mažėja, o katodinis krūvio pernašos koeficientas auga.
- Formaliosios kinetikos lygtys patenkinamai aprašo sistemos Cu|Cu(II), maleino rūgštis stacionariąsias voltamperines charakteristikas, tačiau nestacionariųjų procesų atveju yra gaunami prieštaringi duomenys apie kinetinius parametrus.
- Pusiausvyrų analizė rodo, kad sistemoje Cu|Cu(II), maleino rūgštis yra galimi gilūs virsmai, kurių metu iki 90 % Cu(II) transformuojasi į Cu(I).
- Maleatinių Cu(II) tirpalų parengiamosios elektrolizės efektas priklauso nuo tirpalo pH. Silpnai rūgščiose terpėse (pH 3,9) dėl elektrodų pasyvacijos gali pasikeisti procesų balansas ir susidaryti papildomas Cu(II) kiekis.

Disertaciniame darbe yra keli skyriai. Pirmasis skirtas darbo pristatymui, antrajame yra apžvelgiami literatūros šaltiniai, kurie turi glaudesnę ryšį su nagrinėjamomis problemomis. Trečiajame skyriuje yra pateiktos pagrindinės žinios apie panaudotų tyrimų metodikas. Eksperimentų rezultatams ir jų aptarimui yra paskirtas ketvirtasis skyrius. Jame pristatomas pagrindinis teorinis modelis, analizuojami ir apibendrinami eksperimentų duomenys. Darbo pabaigoje yra pateiktos išvados ir cituojamos literatūros sąrašas.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1. Bendrosios sąvokos

Elektrocheminiai virsmai yra gana sudėtingi procesai, vykstantys keliomis stadijomis [1-6]. Tam, kad įvyktų elektrodinė reakcija, reagentas turi patekti ant elektrodo (pirmosios rūšies laidininko) paviršiaus. Sistemos komponentų masės transportą gali lydėti cheminės sąveikos, o krūvių pernaša gali vykti keliais etapais, tarp kurių gali įsiterpti ir kitos stadijos. Reiškinių ir virsmų seką, kuri sudaro elektrocheminio proceso mechanizmą, galima užrašyti sutrumpintai, pažymint chemines ir elektrochemines stadijas simboliais C ir E. Pvz., teiginys, kad katodinis procesas vyksta pagal CEEC mechanizmą, nusako, kad įvykus cheminiam virsmui, po jo seka dvi atskiros elektronų prijungimo stadijos, o susidaręs produktas vėl dalyvauja cheminėje reakcijoje.

Bent dvi stadijos yra būdingos visiems elektrocheminiams procesams – tai masės transportas ir krūvio pernaša tarpfazyje elektrodas|tirpalas. Abiejų stadijų indėlių atspindi atitinkama kinetinė lygtis. Jei krūvio pernaša vyksta pagal schemą



remiantis klasikine teorija, galima užrašyti tokią lygtį:

$$i = i_0 \left\{ \frac{c_{R,s}}{c_{R,b}} \exp\left(\frac{\alpha_c nF}{RT} \eta\right) - \frac{c_{O,s}}{c_{O,b}} \exp\left(-\frac{\alpha_a nF}{RT} \eta\right) \right\}, \quad (2.2)$$

kurioje papildomais indeksais s ir b yra pažymėtos paviršinės ir tūrinės dalelių, dalyvaujančių (2.1) reakcijoje, koncentracijos (žiūr. aukščiau simbolių sąrašą). Ši lygtis padės suprasti kai kurias žemiau naudojamas sąvokas.

Pagal plačiai paplitusią klasifikaciją redoks procesus galima suskirstyti į tris grupes. Kai krūvis pernešamas labai greitai ir elektrocheminės reakcijos greitį kontroliuoja difuzija, procesai yra grįžtamieji. Tada yra laikoma, kad

mainų srovės tankis $i_0 \rightarrow \infty$ ir iš (2.2) yra gaunama Nernsto tipo lygtis, kuri, kaip yra žinoma, aprašo pusiausvyrinį potencialą. Jei procesą kontroliuoja krūvio pernaša (i_0 nėra dideli), procesai yra negrįžtamieji. Kvazigrįžtamieji procesai patenka tarp dviejų aukščiau minėtų. Šiuo atveju (2.1) reakcijos greitis priklauso ir nuo kinetinių, ir nuo difuzinių parametru.

Kadangi teiginys, jog kažkuri stadija vyksta „pakankamai greitai“ nėra griežtai apibrėžtas, yra formuluojami ir konkretūs matematiniai santykiai (nelygybės) tarp difuzinių ir kinetinių parametru [3], kurie padeda tiksliau klasifikuoti procesus. Tačiau kiekybinės tokių sąlygų išraiškos priklauso nuo eksperimento sąlygų, t.y. priklauso nuo naudojamo tyrimų metodo. Todėl dažnai yra orientuojamasi į tai, kóokios (2.2) lygties modifikacijos yra galimos įvairiais atvejais.

Mūsų jau minėta, kad grįžtamiesiems procesams iš (2.2) yra gaunama Nernsto tipo lygtis. Negrįžtamųjų procesų, vykstančių aukštų katodinių ar anodinių viršitampių srityje, kinetinę lygtį galima supaprastinti, išbraukiant iš jos atitinkamą eksponentinį narį. Po to ją galima logaritmuoti, gaunant gerai žinomą Tafelio priklausomybę. Kvazigrįžtamiesiems procesams nė viena iš transformacijų netinka. Šis atvejis yra pats sudėtingiausias, bet kartu ir pats bendriausias.

Literatūra, nagrinėjanti pagrindinius elektrocheminės kinetikos dėsningumus, yra labai plati. Bendriausios žinios apie juos yra surinktos įvairiose monografijose (žiūr., pvz., [1-6]); ten pat galima rasti ir nuorodų į pirminius šaltinius. Šiame darbe mes daugiau dėmesio skirsime procesams, kuriuose yra stadijų, vykstančių pagal EE mechanizmą, t.y. pagal schemą:



Kadangi proceso, kuriame iš karto prisijungtų 3 elektronai, tikimybė yra artima nuliui, šiose stadijose n nevirsija dviejų. Pavyzdžiui, In^{3+} akva-jono redukcijos atveju $n_1 = 2$, $n_2 = 1$, o Cu^{2+} redukuojasi, nuosekliai pernešant po vieną elektroną ($n_1 = n_2 = 1$).

2.2. Stadijinės krūvių pernašos elektrocheminė analizė

Atliekant voltamperometrinius matavimus, yra registruojami du pagrindiniai elektrocheminių procesų parametrai: elektrodo potencialas E (arba viršįtampis η) ir srovės tankis i (kartais srovės stipris I). Stacionarioji voltamperometrija yra vienas iš seniausių metodų, kurio teorinius pagrindus pradėta kurti pačioje XX amžiaus pradžioje. Šiuo metodu yra registruojami nusistovėję elektrolizės parametrai, kurie nepriklauso nuo laiko. Jei procesai yra grįžtamieji, stacionariąją voltamperometriją ir įvairias jos modifikacijas yra patogiu naudoti kiekybinei tirpalų analizei. Procesų mechanizmų tyrimai yra galimi tik kvazigrįžtamųjų ar negrįžtamųjų procesų atveju, kai yra prieinama informacija apie procesų kinetinius parametrus. Tačiau ir tokiais atvejais klasikinis metodas didesnių galimybių neturi. Kartais pasiseka užregistruoti atskiras kiekvienos stadijos bangas, jei O ir Y redukcijos potencialai skiriasi daugiau negu $200/n$ mV [1]. Tada kiekviena ribinė srovė yra proporcinga procesuose (2.3) ir (2.4) dalyvaujančių elektronų skaičiui (n_1 ir n_2).

Kai kuriuos stadijinės krūvių pernašos požymius galima aptikti, analizuojant Tafelio priklausomybes. Jose atsiranda lūžių, o ekstrapoliuojant jų anodines ir katodines dalis į pusiausvyrinį potencialą, gaunami skirtingi mainų srovių tankiai [2, 6]. Be to, α_c ir α_a , nustatytų iš Tafelio nuolinkių, suma gali būti nelygi 1. Dėl dvigubojo sluoksnio efektų nustatyti daugiastadijinių reakcijų mechanizmą būna sudėtinga, todėl rekomenduojama [6] visus tyrimus atlikti su tirpalais, turinčiais didelį ir pastovų foninio elektrolito perteklių.

Taikant chronopotenciometrijos metodą, sistema yra sužadinama pastovios srovės impulso ir registruojamas jos atsakas: potencialo pokytis. Kokių nors išskirtinių privalumų metodas neturi. Kadangi tam tikrais atvejais stacionariųjų procesų voltamperogramas galima transformuoti į chronopotenciogramas [7], jos abi turi tų pačių savybių. Pastarosiose taip pat gali atsirasti būdingų stadijinei krūvių pernašai požymių: du perėjimo laikai τ_1 ir τ_2 . *Berzins* ir *Delahay*, ištyrę stadijinę deguonies ir uranilo jono redukciją, nustatė [8], kad τ trukmės priklauso nuo n_1 ir n_2 , tačiau santykis tarp perėjimo laukų

nėra toks paprastas, kaip tarp atitinkamų ribinių srovių. Vėliau [9] buvo išnagrinėtas atvejis, kai pernašos stadijų skaičius nėra ribotas. Jei jų standartiniai potencialai pakankamai skiriasi, galima aptikti atskirų stadijų perėjimo laikus. Priešingai, jei stadijų standartiniai potencialai yra artimi, atsiranda tik viena chronopotenciometrinė banga ir vienas perėjimo laikas. Pastarasis niekuo nesiskiria nuo τ , būdingo nestadijiniam procesui, kai iš karto yra prijungiami visi elektronai.

Matematinio požiūriu dar sudėtingesnė yra chronovoltamperometrijos teorija, kai elektrodo potencialas yra keičiamas pagal dėsnį: $E = E_{\text{eq}} \pm vt$, ir yra registruojamas srovės tankis. Paprasčiausiu atveju chronovoltamperogramose atsiranda srovės maksimumai (smailės, pikai), kurių koordinatės (aukštis i_p bei padėtis potencialų zonoje E_p) neša tam tikrą informaciją apie proceso kinetiką.

Šioje srityje dirbo kelios mokslininkų grupės. J. ir P. Gochšteinais [10, 11] nagrinėjo bendrus stadijinio proceso dėsningumus, tačiau gautus rezultatus buvo sunku taikyti eksperimentinių kreivių interpretacijai. Dviejų stadijų elektronų pernašos teoriją vystė ir *Polcyn* bei *Shain* [12], kurie nustatė, kad voltamperogramose gali atsirasti du pikai, jei stadijų redoks potencialai skiriasi daugiau nei $118/n$ mV. Priešingu atveju abu pikai susilieja į vieną platų maksimumą. Analogiškas ekstremumas gaunamas ir tada, kai tarpinis produktas Y redukuojasi lengviau už pradinį O. Tada jo aukštis yra toks pats, kaip ir nestadijinio proceso atveju.

Naujos procesų tyrimo galimybės atsivėrė tada, kai buvo įdiegta sukamojo diskinio elektrodo metodika [13] ir ypatingai vertinga jos modifikacija – SDE su žiedu [14]. Pagrindiniai pastarojo metodo teoriniai dėsningumai buvo patikrinti, panaudojant anodinių procesų, vykstančių sistemoje $\text{Cu}|\text{Cu}^+|\text{Cu}^{2+}$, tyrimų rezultatus [15]. Molodovas ir bendradarbiai [16, 17] ištyrė vario elektrodo anodinį tirpimą organiniame (metanolio) tirpiklyje, nustatė, kad stadijinės elektronų pernašos pobūdis (proceso grįžtamumo laipsnis) priklauso nuo maišymo intensyvumo. Tiriant šiuo metodu reakciją $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^+$, buvo nustatyta [18], kad terpėje, kurioje nėra ligandų (chloro

rūgštyje), Cu^+ jonai yra nestabilūs ir disproporcionuoja. Priešingai, chloridų, sudarančių Cu(I) kompleksus, terpėse pusiausvyra pasislenka Cu^+ susidarymo kryptimi. Trūkstant ligando, gali susidaryti gana stora CuCl plėvelė, dėl kurios atsiranda anodinės srovės osciliacijos. Katodinių procesų tyrimai šioje sistemoje [19-22] patvirtino stadijinės krūvių pernašos, po kurios vyksta Cu kristalizacija, įvaizdį. Buvo padaryta išvada, kad nedideli ($< 3 \text{ mM}$) Cl^- jonų priedai gali suintensyvinti Cu^+ ad-jonų susidarymą ir pagreitinti vario kristalizaciją.

Tiriant minimo tipo procesus, nebuvo palikti nuošaly ir metodai, susiję su sistemos žadinimu periodiniais (sinusoidiniais) potencialo pokyčiais. Reikia paminėti Smito darbus [23-25], kuriuose buvo apskaičiuoti paviršinių koncentracijų pokyčiai ir gautos gana sudėtingos ir griezdiškos kintamosios srovės analitinės išraiškos. Tiesiogiai jas tikslinga taikyti tokiems tyrimo metodams, kaip kintamosios srovės poliarografija, tačiau jos yra reikalingos ir impedanso teorijai. Pirmiau tarpinio produkto susidarymas buvo nagrinėtas redoks sistemose, kuriose ir reagentai, ir produktai yra tirpios medžiagos [26]. Po to impedanso teorija buvo pritaikyta ir procesams, kurių galutinis produktas yra redukuoto metalo kristalai [27-29]. Vėliau buvo pasiūlyta ir teoriškai pagrįsta ekvivalentinė grandinė [30], kuri griežtai atitinka anksčiau gautus analitinius sprendinius [26, 28]. Idealiu atveju ji susideda iš dviejų lygiagrečių faradėjinių sub-grandinių. Kiekviena iš jų turi krūvio pernašos varžą, nuosekliai sujungtą su difuziniu impedansu. Įdomu pažymėti, kad visi faradėjiniai elementai yra tarpusavy susiję ir jų negalima priskirti kuriai nors vienai krūvio pernašos stadijai.

Realiose Cu|Cu(II) sistemose visuomet atsiranda nukrypimų nuo idealizuoto teorinio modelio, todėl tenka padaryti tam tikrą ekvivalentinės grandinės korekcijų. Kai kuriuos jos elementus tenka pakeisti pastoviosios fazės elementais [30, 31] arba įvesti papildomus elektrinius analogus [31]. Jei tyrimų objektas priklauso metalų kompleksų sistemoms, stadijinės krūvių pernašos analizė tampa dar sudėtingesnė. Survila, išanalizavęs kompleksų ir ligandų masės transportą [7], priėjo išvados, kad labiliųjų kompleksų atveju

galima pasinaudoti ir kai kuriomis klasikinėmis lygtimis, pakeičiant jose oksiduotos formos koncentraciją į bendrąją metalo koncentraciją. Šis principas pasitvirtino, tiriant Cu(II) kompleksus su etilendiaminu [32], glikolio [33] bei obuolių rūgštimis [34] ir kitais ligandais.

2.3. Glicinatinų Cu(II) kompleksų redukcija

Pagrindinis šio darbo tyrimų objektas yra maleatiniai Cu(II) tirpalai, kurių elektrochemines savybes yra tikslinga palyginti su rezultatais, gautais tiriant kitą sistemą. Viena iš jų galėtų būti Cu(II) glicinatiniai kompleksai, kurie buvo gana išsamiai tyrinėjami. Glicinas yra paprasčiausia α -amino rūgštis $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Yra žinoma [35], kad elektrinio lauko įtakoje rūgščiuose tirpaluose glicinas migruoja prie katodo, o šarminiuose – prie anodo. Jo izoelektrinis taškas atitinka pH 6,1. Šiuo atveju vandeniniuose tirpaluose vyrauja bipoliarinis jonas $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ (sutrumpintai šią formą pavadinsime LH). Ji susidaro, kai nuo karboksilinės grupės atskyla vandenilis ir prisijungia prie amino grupės. Pridėjus rūgšties, LH virsta katijonu $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (protonizuota forma LH_2^+), o šarminėje terpėje amino grupė atpalaiduoja protoną ir susidaro forma L^- , t.y. jonas $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$. Kadangi glicino kompleksiniuose junginiuose pagrindinė koordinacinė jungtis susidaro per laisvą elektronų porą, esančią azoto atome, anijonas L^- yra laikomas aktyviaja ligando forma. Dažniausiai yra minimi du Cu(II) glicinatiniai kompleksai: CuL^+ ir CuL_2 [36]. Poliarografinių duomenų analizė rodė [37], kad galėtų egzistuoti ir kompleksinis anijonas CuL_3^- , tačiau tolimesni tyrimai [38, 39] šios prielaidos nepatvirtino. Kompleksų susidarymo kinetikos tyrimai parodė [40], kad limituojanti stadija yra H_2O molekulių pašalinimas iš Cu^{2+} jono vidinės koordinacinės sferos. Dibranduoliniai Cu(II) ir glicino kompleksai gali egzistuoti tik užšaldytuose tirpaluose [41], o glicinatiniai Cu(I) kompleksai nėra identifikuoti.

Darbuose, kuriuose buvo tirtos nepoliarizuotų Cu elektrodų savybės, yra įvairių teiginių. Anot [42], tirpaluose, iš kurių nepašalintas oro deguonis, varis tirpsta, o jo potencialas (E_{Cu}) yra korozinės prigimties. Darbe [43] teigiama, kad ir deaeruose tirpaluose potencialas nėra pusiausvyrinis. Atrodo, kad ši išvada nėra teisinga. Ji buvo padaryta, remiantis eksperimentiniais duomenimis, pagal kuriuos E_{Cu} didėja, skiedžiant glicinatinius Cu(II) tirpalus. Tačiau toks efektas yra visiškai galimas kompleksinėse sistemose; jį sąlygoja kompleksų persiskirstymo ypatumai [7]. Survilos ir bendradarbių tyrimai parodė [44, 45], kad priklausomai nuo tirpalų pH juose gali susidaryti pirmos (rūgščios terpės) ir antros rūšies (neutralūs ir šarminiai tirpalai) vario elektrodai. Pastaruoju atveju ant elektrodų paviršiaus gali susidaryti stabilūs Cu_2O sluoksniai.

Elektrocheminių procesų, vykstančių šioje sistemoje, tyrimus galima suskirstyti į dvi grupes. Pirmajai priklauso darbai, kuriuose buvo panaudotas poliarografijos metodas. Dauguma atvejų [37-39] buvo užregistruotos grįžtamos poliarogramos, išskyrus, kaip teigiama [37] darbe, tirpalus su žema ligando koncentracija^{*)}. Buvo išsakyta ir kitoks požiūris [46]: poliarogramų, kurios yra negrįžtamos, pobūdį apsprendžia specifinės adsorbcijos procesai. Kadangi Cu(II) redukciją ant gyvsidabrio elektrodo limituoja difuzija, kokių nors konkrečių duomenų apie krūvio pernašos proceso kinetiką ir mechanizmą nėra gauta.

Kitai grupei priskirtini darbai, susiję su tyrimais, naudojant vario elektrodus. Kublanovskio ir kt. darbuose [47, 48] yra laikomasi nuomonės, kad krūvio pernaša šioje sistemoje yra stadijinė. Tačiau elektriškai aktyvaus komplekso (EAK) sudėtis nėra iki galo išaiškinta. Autorių nuomone, rūgščiose terpėse žemų katodinių poliarizacijų srityje redukuojasi Cu^{2+} ir CuL^+ , o aukštesnių poliarizacijų srityje – visi Cu(II) kompleksai. Šarminėje terpėje, anot [48], katodinio proceso kinetiką komplikuoja disproporcionavimo reakcijos ir pasyvacinių sluoksnių susidarymas.

^{*)} Šią išlygą reikėtų patikrinti, nes kompleksinės sistemos su ligando trūkumu turi specifinių savybių [7].

Daugiau dėmesio mechanizmo problemoms yra skiriama Survilos ir bendraautorių darbuose. EAK sudėčiai nustatyti buvo pasiūlytas [49] ir panaudotas [50] izopotencialiųjų tirpalų metodas. Tam buvo pagaminta serija glicinatinių Cu(II) tirpalų su viena ir ta pačia Cu^{2+} akva-jonų koncentracija. Mainų srovės tankiui nustatyti buvo panaudoti poliarizacinių varžų dydžiai, gauti iš voltamperinių SDE charakteristikų. Difuzijos viršįtampio eliminavimui buvo atlikta varžų ekstrapoliacija į begalinę priverstinės konvekcijos intensyvumą. Buvo prieita išvados, kad krūvio pernaša susideda iš dviejų nuoseklių stadijų. Limituojanti stadija yra pirmojo elektrono prisijungimas prie monoligandinio komplekso CuL^+ . Jos mainų srovės tankis priklauso nuo laisvo ligando koncentracijos. Tirtų tirpalų serijoje jis patenka į 28-120 $\mu\text{A cm}^{-2}$ intervalą. Antrosios stadijos mainų srovės tankis yra gerokai aukštesnis (~ 220 $\mu\text{A cm}^{-2}$).

Tolimesni šios sistemos tyrimai patvirtino padarytas išvadas ir parodė, kad nustatytas mechanizmas tinka kiekybiniam voltamperogramų aprašymui plačioje katodinių viršįtampių srityje [51]. Kinetiniai proceso parametrai šiuo atveju buvo nustatyti, naudojant normuotas Tafelio priklausomybes, kurias galima sudaryti, panaudojus informaciją apie paviršines komponentų koncentracijas (žiūr. [7]). Ši informacija buvo gauta, atlikus skaičiavimus, pagrįstus labiliųjų kompleksų masės transporto dėsniumais. Pažymėsime, kad apskaičiuoti pH pokyčiai buvo patikrinti eksperimentiškai, naudojant Sb|Sb₂O₃ mikroelektrodą-zondą [52]. Šie rezultatai buvo vertingi dar ir dėl to, kad tiriant silpnai šarminius tirpalus (pH 8,3) jie leido įvertinti paviršinio Cu₂O susidarymo sąlygas bei jo redukcijos potencialą. Buvo nustatyta, kad katodinio proceso, vykstančio ant oksiduoto elektrodo, mechanizmas pasikeičia ir būtent antrojo elektrono prijungimas tampa limituojančia stadija.

Tiriant kompleksų redukcijos procesus, anodinių procesų kinetikos duomenys yra panaudojami retokai. Ryšium su tuo reikėtų paminėti darbą [50], kuriame iš anodinių chronopotenciogramų buvo gautos ir išanalizuotos Tafelio tiesės. Nuoseklesnė anodinių procesų analizė buvo atlikta, naudojant SDE [53]. Autoriams pasisekė užregistruoti voltamperogramas su anodinėmis ribinėmis

srovėmis. Joms tiko teoriniai dėsningumai, suformuluoti Survilos monografijoje [7]. Be to, pasinaudojus normuotomis Tafelio priklausomybėmis, buvo nustatyti anodinio proceso kinetiniai parametrai.

Reziumuojant, galima padaryti išvadą, kad sistemos Cu|Cu(II), glicinas elektrocheminės savybės yra pakankamai nuodugnai iširtos, todėl ją patogiau naudoti, lyginant su kitomis Cu(II) kompleksų sistemomis.

2.4. Procesai, susiję su Cu(II) kompleksų redukcija

2.4.1. Oksidų susidarymas ant vario elektrodo paviršiaus

Tarpinis Cu(II) redukcijos produktas, Cu^+ jonai, gali dalyvauti cheminėje sąveikoje ne tik su ligandais, bet ir su kitomis sistemų komponentėmis, pvz., OH^- jonais. Tokios sąveikos produktas yra nestabilus hidroksidas CuOH, kuris suskyla į Cu_2O ir H_2O . Cu(I) oksido formavimosi galimybes galima nustatyti taip pat, kaip ir bet kurių kitų nuosėdų susidarymą; tam reikia panaudoti atitinkamo junginio (šiuo atveju – nestabilaus CuOH) tirpumo sandaugos išraišką. Iš jos seka, kad egzistuoja tam tikra kritinė Cu^+ koncentracija ir tirpalo pH, kuriuos viršijus Cu_2O sluoksniai tampa termodinamiškai stabilūs. Smulkesnę informaciją apie tai galima rasti Purbė diagramose [54].

Eksperimentiniai įvairių sistemų tyrimai rodo, kad paviršinių oksidų susidarymas kompleksinių Cu(II) junginių tirpaluose greičiau yra taisyklė, negu išimtis. Šie sluoksniai gali pakeisti ne tik elektrocheminių procesų kinetiką, bet ir jų mechanizmą [51, 55]. Paviršiniai Cu_2O sluoksniai buvo identifikuoti Cu(II) kompleksiniuose tirpaluose su α - ir β -alaninu [55-58], etilendiaminu [59-63] ir kitais ligandais [64].

Termodinaminiai ir kinetiniai Cu_2O susidarymo aspektai nagrinėjami, sudarant cheminių bei elektrocheminių procesų schemas ir įvertinant visų galimų sistemoje procesų pusiausvyros charakteristikas [59, 60]. Atlikta analizė parodė, kad didelės reikšmės turi tarpinio Cu(I) geba sudaryti kompleksinius junginius su ligandais. Remiantis kiekybiniais sistemų

modeliais, buvo sudarytos Cu_2O termodinaminio stabilumo diagramos – tam tikri Purbè diagramų variantai, pritaikyti kompleksinėms sistemoms. Bene įdomiausia šiuo požiūriu yra etilendiamino sistemos diagrama [59], parodanti kad egzistuoja dvi pH sritys, kuriose Cu_2O yra stabilus: silpnai rūgšti (pH tarp 3,5 ir 6) ir stipriai šarminė (pH > 11,5) terpės.

Formuojantis oksidų sluoksniams, sistemose gali įvykti gana gilūs pokyčiai. Teoriškai yra įmanoma ir tokia galutinė būseną, kai beveik visas Cu(II) kiekis virsta Cu(I) oksidu [59, 60]. Aišku, kad tradicinėse elektrocheminėse celėse reakcijos zona (elektrodo paviršius) yra gana maža, dėl to perėjimas į galutinės pusiausvyros būseną priklauso nuo to, koku greičiu vyksta krūvio bei masės transportas, ir gali užtrukti neapibrėžtai ilgai. Analizuojant tokius procesus, tenka atsižvelgti ir į kai kuriuos kinetinius Cu_2O stabilumo aspektus, įvertinant, pavyzdžiui, Cu^+ jonų srautus difuzijos sluoksnyje bei jų paviršines koncentracijas [60].

Cu_2O sluoksnio savaiminio formavimosi kinetika buvo tirama EKKM metodu [57, 61]. Buvo pastebėta, kad pradiniais laiko momentais Cu elektrodo masė krenta dėl jo korozijos, bet vėliau ji nuolat auga. Intensyviausi procesai ir storiausi sluoksniai identifikuoti β -alanino ir etilendiamino sistemose. Jų formavimosi greitis vario kompleksų tirpaluose bei pačių oksidų savybės žymiu mastu priklauso nuo sistemos kompleksinimo laipsnio [56, 64]: kuo stabilesni vario kompleksai, tuo mažesnis yra Cu_2O formavimosi greitis. Temperatūra taip pat priklauso faktoriams, apsprendžiantiems oksidacijos greitį. Ištyrus jos įtaką oksidų susidarymui Cu(II) -etilendiamino sistemoje, buvo nustatyta [63], kad šio proceso aktyvacijos energija yra apie 30 kJ mol^{-1} .

Paviršiniai Cu_2O sluoksniai nėra kinetiškai stabilūs ir pakankamai neigiamų potencialų srityje jie redukuojasi [59, 61, 62, 64-70]. Tai atsispindi charakteringose voltamperinėse smailėse, kurių aukštis yra tiesinė potencialo skleidimo greičio funkcija [59, 70], ir elektrocheminės kvarco kristalo mikrogravimetrijos duomenyse, rodančiuose atitinkamą elektrodo masės mažėjimą [61, 70]. Atliktų tyrimų analizė parodė [59], kad paviršiniai Cu_2O pagal savo

elektrocheminę elgseną yra panašesni į adsorbinius polisluosnius, negu į darinius, turinčius visas fazių savybes.

Reikia pažymėti, kad oksidų sluoksnių savybės labai priklauso nuo jų susidarymo sąlygų ar gaminimo būdo. Tyrimai parodė, kad oksidacija sauso oro atmosferoje ir vandens terpėje iš esmės skiriasi. Oksidacijai vykstant ore, varis reaguoja su O_2 arba H_2O molekulėmis, tuo tarpu oksidacijos procese, vykstančiame vandeniniame tirpale, dalyvauja H_2O arba OH^- jonai. Nors abiem atvejais gali susidaryti kristalinis Cu_2O , epitaksiškai suaugęs su $Cu(111)$ plokštuma, ore jo sluoksnis auga tolygiai, o silpnai rūgščiame 0,1 M $NaClO_4$ tirpale (pH 4,5) oksidacija yra sudėtingesnė [71]. Pirmiausia susidaro adsorbuoto deguonies monoslouksnis ir susiformuoja atskiri, gana siauri, bet stori oksidų tarpai. Ir tik po to, kai tarpai užsipildo, prasideda tolygesnis oksidų sluoksnio augimas. Natūralu, kad augant sluoksniams, jų savybės nuolat kinta: iš pradžių vyrauja adsorbuoto deguonies monoslouksnio savybės, o pasiekus tam tikrą sluoksnio storį atsiranda tipiškų kristalinės fazės požymių. Cu_2O monokristalams arba kompaktiškiems polikristalams yra būdingas *p*-tipo laidumas, tačiau elektrocheminėse sistemose vario elektrodai gali pasidengti ir *n*- Cu_2O sluoksniais.

Paviršinė vario oksidacija vyksta ir atviros grandinės sąlygomis. Vienas iš tokių atvejų yra vario korozija natūraliai aeruotuose tirpaluose (be vario jonų). Remiantis daugelio tyrimų duomenimis [66-68, 72-75], pagrindinė oksidų sluoksnių komponentė yra Cu_2O , turintis puslaidininkinių savybių ir jautrus šviesai. Įdomūs rezultatai buvo gauti [65] darbe, kuriame įvairiais metodais buvo ištirtos korozijos sluoksnių sudėtys ir jų puslaidininkinės savybės. Fotoefektų analizė parodė, kad gali susidaryti skirtingos stochiometrijos ir skirtingo laidumo tipo dvigubi vario(I) oksidų sluoksniai: *n*- Cu_2O buvo aptiktas tarpfazyje metalas|oksidai, o *p*-tipo sluoksnis – tarpfazyje oksidai|tirpalas.

Tiriant korozijos produktų sluoksnius, susidariusių ant vario paviršiaus silpnai rūgščiose terpėse, buvo padaryta išvada, kad jų puslaidininkinėms savybėms nemažą įtaką daro tirpalo pH [74]. Nepriklausomai nuo to, ar tirpale,

kurio pH ~ 5, yra Cu²⁺ jonų, ar ne, jame susidarantys Cu₂O sluoksniai yra *n*-tipo puslaidininkiai. Tačiau rūgštesnėse terpėse, tokiomis pat sąlygomis susiformavę oksidai jau pasižymi *p*-tipo laidumu. Buvo pastebėta, kad Cu²⁺ jonai greitina oksidų sluoksnio formavimąsi. Tokie anijonai, kaip Cl⁻, turi įtakos ne tik susidarantiems korozijos produktams, bet ir jų puslaidininkinėms savybėms. Jos priklauso ir nuo elektrodo ekspozicijos tirpale trukmės, kurią padidinus laidumas pasikeičia iš *p*- į *n*-tipą (*p* → *n* perėjimas).

Dažnai korozijos intensyvumą pasiseka sumažinti, naudojant inhibitorius. Tokiose sistemose susidaro dar sudėtingesni sluoksniai. Buvo nustatyta [68], kad benzotriazolas (BTA) ir Cu₂O įeina į pasyvacinės plėvelės sudėtį. Struktūros, susidaranti silpnai rūgščiuose tirpaluose su BTA ir jo dariniais, buvo tirtos spektrometriniais metodais plačiame šių medžiagų koncentracijų intervale [72]. Gauti rezultatai parodė, kad tarpfazyje susidaro sudėtingi sluoksniai, kurie sudaryti iš Cu₂O ir Cu(I) sąveikos su inhibitoriumi produktų. Tokios kompleksinės plėvelės gali būti naudojamos, siekiant apsaugoti vario dangas nuo korozijos. Kadangi varis yra vienas iš dažniausiai naudojamų metalų, jo oksidacijai, vykstančioje sąlytyje su oru arba vandeniniais tirpalais yra skiriamas didelis dėmesys.

Analogiškos plėvelės susiformuoja ir anodinės poliarizacijos sąlygomis. Naudojant potenciodinaminius, potenciostatinius ir sukamojo diskinio elektrodo su žiedu metodus, buvo nustatyta [75], kad pasyvacinė plėvelė, susidaranti, anoduojant varį 0,1 M NaOH tirpale, gali turėti dvi ribines struktūras: Cu|Cu₂O|CuO ir Cu|Cu₂O|Cu(OH)₂. Vidinis Cu₂O sluoksnis yra poringas. Keičiant elektrolizės parametrus, galima keisti Cu(OH)₂ kiekį išoriniame plėvelės sluoksnyje.

Ciklinės voltamperometrijos pagalba buvo tiriamos plėvelės, susidaranti natrio salicilato tirpaluose [76]. Analizuojant eksperimentinius duomenis, buvo padaryta išvada, kad, kaip ir aukščiau minėtu atveju, pasyvacinė plėvelė nėra vien tik Cu₂O sluoksnis. Ji yra sudaryta iš vidinio Cu₂O ir išorinio Cu₂O|Cu(OH)₂-CuSal sluoksnių. Atlikus išsamesnius tyrimus buvo pastebėta, kad sluoksnio sudėčiai įtaką daro tirpalo sudėtis bei elektrodo

anodavimo potencialas. Ši plėvelė yra gana patvari ir redukuojasi tik aukštų katodinių poliarizacijų srityje.

Stimingo apžvalginiam straipsnyje [77] yra pabrėžiama, kad oksidų sluoksniai gali pasižymėti tokiomis savybėmis, kurių neturi jų kristaliniai analogai. Dažnai jie nėra vienalyčiai ir turi nukrypimų nuo stechiometrijos. Kartais oksidų sluoksniai neturi aiškios kristalinės struktūros arba būna amorfiniais. Dėl šių priežasčių energetiniai lygmenys juose išsidėsto kitaip, negu kristale. Pagaliau labai ploni sluoksniai taip pat turi savo ypatumų. Pavyzdžiui, optinio sužadavimo metu atsiranda naujų efektų, susijusių su praėjusio pro sluoksnį spindulio atspindžiu nuo metalinio pagrindo. Dėl to sluoksnis yra veikiamas dar kartą. Straipsnyje [77] yra daroma išvada, kad elektrochemiškai suformuotiems puslaidininkiniams objektams ne visuomet galima taikyti klasikinės puslaidininkų fizikos dėsningumus. Matomai dėl šių aplinkybių oksidų sluoksnių vaidmuo Cu(II) redukcijos procesuose nėra iki galo išaiškintas.

2.4.2. Vandens skirimas, dalyvaujant ligandams

Vandens skirimas visuomet lydi katodinius procesus, vykstančius vandeniniuose tirpaluose, kai yra pasiekiami pakankamai neigiamų potencialų sritis. Dažnai jis yra laikomas pašaliniu procesu, trukdančiu analizuoti metalų redukciją ir bloginančiu praktikoje naudojamų galvaninių procesų parametrus. Tirpaluose be ligandų vandens redukcijos srovė dažniausiai monotoniškai auga, didėjant katodinei poliarizacijai. Tačiau kai kuriose kompleksinėse sistemose vandens išsiskyrimui yra charakteringa voltamperinė smailė. Tada jo kinetika turi ryšį su metalų elektrocheminiu nusodinimu, nes abiejuose procesuose gali dalyvauti ligandai. Šis atvejis nėra labai išsamiai tirtas, tačiau duomenų apie tai literatūroje galima rasti.

Nuoseklesnių tyrimų, atliktų šioje srityje, rezultatai yra pateikti. Būdienės disertaciniame darbe [78], ir su juo susijusiose publikacijose [33, 34]. Chronovoltamperogramose, išmatuotose Cu(II) ir kai kurių oksirūgščių

(glikolio, vyno, obuolių) tirpaluose, buvo aptikti du charakteringi maksimumai. Vieno iš jų, esančio $-0,9 < E < -0,7$ V srityje, aukštis priklauso ne tik nuo tirpalo pH, bet ir nuo ligando koncentracijos. Pažymėtina, kad minimos smailės ir jas charakterizuojantys dėsniniai išlieka ir tada, kai iš tirpalų yra pašalintas Cu(II). Kaip ir Cu(II) redukcijos atveju, smailės aukštis i_p auga proporcingai kvadratinei šakniai iš potencialo skleidimo greičio.

Tyrimai parodė, kad tirpalų sudėtis taip pat turi žymios įtakos smailės aukščiui. Jei ligando koncentracija yra ta pati, i_p didėja, kai pH mažėja. Atvirkščiai, palyginus vienodo pH, bet skirtingų ligando koncentracijų duomenis, išaiškėjo, kad ligando priedai didina piko srovę. Iš to buvo padaryta išvada, kad oksirūgščių molekulės nėra inertiškos. Redukuojantis hidronio jonams ir sumažėjus jų koncentracijai, prie elektrodo paviršiaus yra pažeidžiama cheminė pusiausvyra. Tada protonizuotų ligando formų disociacija atstato H^+ jonų trūkumą. Taigi šios dalelės atlieka protonų donorų vaidmenį ir taip dalyvauja suminiame vandenilio redukcijos procese.

Nagrinėjant H^+ redukciją, iškyla ir kita problema, susijusi su chemiškai sąveikaujančių komponentų masės transportu. Yra žinoma, kad dėl estafetinio H^+ jonų pernešimo mechanizmo jų judrumas vandeniniuose tirpaluose yra visa eile aukštesnis. Tačiau egzistuoja mechanizmas, kuris leidžia priskirti visoms difunduojančioms dalelėms vieną ir tą pačią efektyviojo difuzijos koeficiento D_{ef} vertę. Buvo išnagrinėti įvairūs šio reiškinio aspektai [79-81] ir nustatyta, kad konkrečiai D_{ef} išraiška priklauso nuo difuzijos sąlygų ir įvairiuose tyrimo metoduose ji gali būti kitokia. Aplamai, D_{ef} dydį apsprendžia individualus vyraujančios tirpale dalelės difuzijos koeficientas, todėl jis priklauso nuo tirpalo sudėties. Atlikus glikolio rūgšties ir jos anijonų susiskirstymo analizę, iš smailių aukščio buvo nustatyta [33], kad $D_{ef} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Naudojant materialaus balanso lygtis ir ligando protonizacijos konstantų reikšmes buvo įvertintas komponentų susiskirstymas prie elektrodo paviršiaus, redukuojantis hidronio jonams glikolio rūgšties tirpale. Naudojant šią informaciją, buvo sudarytos normuotos Tafelio priklausomybės (žiūr. [7]) ir

atlikta jų analizė. Gauta, kad katodinis krūvio pernašos koeficientas $\alpha = 0.56$, o efektyvusis mainų srovės tankis sudaro apie 0.05 mA cm^{-2} [33].

Taikant analogiškas procedūras vyno ar obuolių rūgšties tirpalams, buvo gauta prieštaringų duomenų [78]. Nukrypimai nuo kiekybinių teorinių dėsningumų buvo paaiškinti tuo, kad glikolio rūgštis yra pakankamai labilus protonų donoras, tuo tarpu kai obuolių ar vyno rūgšties disociacijos greitis yra ribotas. Taip gauta informacija apie ligandų labilumą gali praversti, nagrinėjant metalų kompleksų redukciją.

2.5. Cu(I) kompleksai ir ligandai

Tarp daugybės įvairiausių koordinacinių junginių Cu(I) kompleksai užima svarbią vietą. Pagal genezę, pasklidimą ir panaudojimo sritis juos galima būtų priskirti dviem pagrindinėms grupėms. Viena iš jų - Cu(I) kompleksai, susidarantys gyvojoje gamtoje. Varis yra būtinas augalams ir organizmams mikroelementas, dalyvaujantis svarbiuose gyvybę palaikančiuose procesuose, tokiuose kaip elektronų perdavimas, deguonies transportas bei įvairių substratų oksidacija [82]. Kita vertus, vykstant tokiems procesams, kaip biologinė sulfidinių vario rūdų ekstrakcija, dalyvaujant kai kurioms bakterijoms, į aplinką patenka didesni vario kiekiai, kurie gali būti ir žalingi. Gamtiniai ligandai, jungdamiesi su vario jonais, padeda juos nukenksminti. Dažnai tokiuose procesuose dalyvauja tiolai (organiniai junginiai su $-SH$ grupėmis), kurie redukuoja Cu^{2+} iki Cu^{+} ir sudaro su pastaruoju jonu labai stabilius kompleksus [83]. Vienu iš tokių pavyzdžių galėtų būti fitochelatinai – trumpi polipeptidai, sudaryti iš 2-11 gliutatio dimerų, pvz. $[HOOC-(CH-NH_2)-CH_2-CH_2-CO-NH-CH-(CH_2-SH)-CO]_2-NH-CH_2-COOH$. Jie kartu su batokuproinu sudaro spalvotus Cu(I) kompleksus [84]. Su pastaruoju ligandu taip pat susidaro raudonas Cu(I) kompleksas, kurio absorbcijos maksimumas tenka 480 nm bangos ilgiui [85].

Batokuproinas yra gana sudėtingas junginys, sudarytas iš atskirų ir kondensuotų benzeno ir piridino žiedų. Aplamai, daugumos ligandų, kurie

stipriai sąveikauja su Cu^+ jonais, struktūroms yra būdingi ciklai su paskirstytais π -orbitalėmis. Tokie ligandai dar yra vadinami chromogenais, kadangi jie suteikia Cu(I) kompleksams spalvą (dažniausiai raudoną) [86]. Pavyzdžiui, bichinolino rūgštis, kaip ir Cu^+ akva-jonai, neabsorbuoja šviesos matomojo spektro srityje, tačiau jos kompleksai su Cu(I) yra violetiniai ($\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$) [87]. Tokios kompleksų savybės ir aukšti ekstinkcijos koeficientai palengvina Cu(I) nustatymą gamtiniuose vandenyse spektrofotometriniais metodais ir padidina jų jautrumą: litre galima aptikti kelis ng Cu(I) .

Cu(I) kompleksai yra gana plačiai taikomi ir galvanostegijoje. Tipiškas pavyzdys - cianidiniai variavimo elektrolitai, kurie pagal savo eksploatacijos charakteristikas ir gaunamų dangų kokybę iki šiol išlieka vienais iš geriausių. Nepaisant cianidų aukšto toksiškumo, šios variavimo vonios nepakeičiamai dirbo pramonėje ištisą šimtmetį. Cianidai yra chemiškai aktyvūs ligandai, redukuojantys Cu^{2+} iki Cu^+ ir sudarantys su pastaraisiais aukšto stabilumo kompleksus. Dėl savo redukcinių savybių cianidai buvo naudojami ir bronzavimo elektrolituose, nes jie stabdo Sn(II) oksidaciją iki Sn(IV) . Variavimo procesuose yra naudojamos ir kitos medžiagos, kuriose, kaip ir gamtiniuose liganduose bei CN^- anijone, yra π -jungčių. Tai nesočių angliavandenilių dariniai: akrilo rūgštis $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ (AR), alilo alkoholis $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (AA), kurių priedai gerina Cu dangų blizgesį ir plastiškumą. Loškariovo ir bendradarbių tyrimai parodė [88-89], kad dalyvaujant minėtiems junginiams, Cu^{2+} redukcija vyksta pagal ECE mechanizmą: tarpinis Cu^+ jonas sąveikauja su organiniais priedais, sudarydamas monoligandinius kompleksus. Pastarųjų elektrocheminė elgsena yra įdomi ir kartais egzotiška.

Tiriant vario nusodinimą ant pirografitinio elektrodo buvo pastebėta [90], kad tos paviršiaus vietos, kur adsorbuojasi akrilo rūgštis, nebedalyvauja elektrocheminiame procese, nes susidariusius Cu^+ jonus akrilo rūgštis suriša į elektriškai neaktyvų kompleksą. Kai AR koncentracija pasiekia 2 g dm^{-3} , Cu fazė iš viso nesusidaro, o tarpiniai Cu^+ jonai kaupiasi prie elektrodo. Jei yra naudojamas gyvsidabrio elektrodas, poliarogramos turi dvi maždaug vienodo aukščio bangas [88]. Pirmosios bangos srityje vyksta tarpinė redukcija $\text{Cu}^{2+} + e$

→ Cu^+ ir susidaro Cu(I)-AR kompleksas, kuris redukuojasi toliau. Įdomu, kad šis kompleksas adsorbuotoje būsenoje gali sąveikauti su gyvsidabriu, sudarydamas paviršinį kompleksą, kuris, palikdamas du elektronus, pereina į tirpalą junginio $\text{Hg}^{2+}\text{-AR-Cu}^+$ pavidalu. Po ilgesnės elektrolizės antrosios ribinės srovės zonoje tirpale buvo aptikti Hg^{2+} jonai.

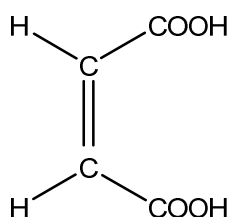
Analogiškos ir dar intensyvesnės sąveikos buvo aptiktos Cu(II) tirpaluose su alilo alkoholiu [88]. Pridedant į 1 mM Cu(II) tirpalus šios medžiagos, ribinė srovė mažėja ir net pakeičia ženklą. Kai AA koncentracija pasiekia 1 M, galima užregistruoti keistą poliarogramą: didėjant katodinei poliarizacijai, katodinė srovė mažėja ir pereina į anodinę. Po ilgesnės elektrolizės tirpale vėl randa Hg^{2+} jonų. Autoriai mano, kad šie jonai gali sąveikauti su tarpiniu kompleksu Cu(AA)^+ , išstumdami iš jo Cu^+ jonus, arba sudarydami dibranduolinį kompleksą $\text{Hg}^{2+}\text{-AA-Cu}^+$. Taigi, tam tikrame potencialų intervale gali vykti du konkuruojantys procesai: katodinis $\text{Cu}^{2+} + e + \text{AA} \rightarrow \text{Cu(AA)}^+$ ir anodinis $\text{Cu(AA)}^+ + \text{Hg} - 2e \rightarrow \text{HgCu(AA)}^{3+}$. Suminės srovės ženklas priklauso nuo to, kuri parcialinė srovė yra didesnė.

Ant vario elektrodo tokių reiškinių nebuvo pastebėta. Nustatyta, kad akrilo rūgštis gali absorbuotis žemų katodinių poliarizacijų srityje, todėl bangų susidvejinimui reikia gerokai aukštesnių AR koncentracijų [88]. Pridėjus alilo alkoholio, chronovoltamperogramose taip pat atsiranda smailių susidvejinimo požymių [89]. Tokių gana sudėtingų procesų tyrimus trukdo ir kai kurie pašaliniai procesai tarpiniai Cu(I) junginiai gali inicijuoti akrilo rūgšties polimerizaciją, kuri ant Hg elektrodo vyksta žymiai intensyviau, negu ant platinos [88].

Pateiktų tyrimų pavyzdžiai parodo, kokios svarbos turi Cu(I) kompleksų susidarymas įvairiuose procesuose. Kai ligandai turi dvigubų jungčių, susidaro taip vadinami π -kompleksai [91, 92]. Pagal vieną iš teorijų cheminis ryšys tokiuose kompleksuose yra dviejų priešingos krypties ryšių kombinacija. Kai ligando π -elektronai pereina į metalo valentinę orbitalę, susidaro donor-akceptorinė jungtis ir atsiranda datyvinė jungtis, kai metalo d-elektronai

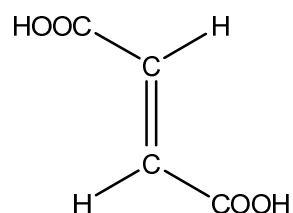
patenka į olefino ardančiąją π -orbitalę. Informacijos apie olefininius ir acetileninius Cu(I) kompleksus galima rasti *Pettit* ir *Barnes* apžvalgoje [93].

Dabar atėjo laikas peržvelgti literatūros duomenis apie vieną iš šio darbo objektų – maleino rūgštį. Ši medžiaga kartu su kitu cheminiu junginiu – fumaro rūgštimi – yra patekusi į chemijos istoriją [94]. XIX amžiaus 80-ųjų metų viduryje prasidėjo intensyvus stereochemijos vystimasis. Kiekvienais metais didėjo tyrinėjimų skaičius, kuris sudarė palankias sąlygas tolesniam idėjų plėtojimui. Įspūdingu momentu stereochemijos istorijoje buvo mįslės, susietos su maleino ir fumaro rūgščių sandara, sprendimas. Dauguma mokslininkų (Libichas, Kekulė, Fitigas ir kt.) ne vienerius metus nesėkmingai bandė išsiaiškinti sąryšį tarp šių rūgščių, turinčių bendrą formulę HOOC-CH=CH-COOH . Sudėtinga ir supainiota rūgščių sandaros problema buvo išspręsta tik Vant-Hofa teorijoje, įrodančioje, kad fumaro ir maleino rūgštys yra geometriškai izomerai. Maleino rūgštis – tai *cis*-izomeras, o fumaro – *trans*-izomeras:



Maleino rūgštis

cis-2-buten-1,4-dikarboksi rūgštis



Fumaro rūgštis

trans-2-buten-1,4-dikarboksi rūgštis

Dėl skirtingų molekulių konfigūracijų skiriasi ir abiejų rūgščių fizinės bei cheminės savybės. Maleino rūgšties tirpumas yra didesnis nei fumaro rūgšties (atitinkamai 78,8 ir 0,7 g 100-te g vandens), tačiau, maleino rūgšties lydimosi temperatūra ($130,5^{\circ}\text{C}$) yra žymiai mažesnė nei fumaro rūgšties (286°C) [95]. Dėl palankaus karboksilo grupių išsidėstymo kaitinama maleino rūgštis lengvai pereina į anhidridą.

Maleino rūgštis yra svarbi žaliava, taikoma poliesterinių dervų gamyboje ir kaip agrokultūrinis reagentas [96]. Fumaro rūgštis nuo 1946 metų

yra pripažinta maistine, nes ji nėra toksiška [97]. Ji dažniausiai įeina į gėrimų ir kepimo miltelių sudėtį. Taip pat ši rūgštis yra svarbus mikrobiologinio prekių gedimo indikatorius ir yra naudojama sulčių autentiškumui nustatyti [98]. Gerai paruoštose obuolių sultyse fumaro rūgšties koncentracija neturi viršyti 3 mg/l. Padidėjęs fumaro rūgšties kiekis atspindi mikrobinį sulčių gedimą arba parodo, kad gamyboje buvo panaudoti sugedę vaisiai [99]. Fumaro ir maleino rūgščių nustatymui dažnai naudojama dujų ir skysčių chromatografija [100-105]. Tačiau ji yra sudėtinga ir užima daug laiko, nes prieš analizę mėginį reikia derivatizuoti [100, 101]. Siūlomas ir kapiliarinės elektroforezės metodas, kuris tinka fumaro rūgščiai nustatyti obuolių sultyse ir gėrimo milteliuose bei maleino rūgšties analizei variavimo elektrolite [106].

Pirmieji darbai, skirti Cu(I) ir maleino rūgšties kompleksų stabilumo tyrimams, buvo atlikti prieš 60 metų [107-109]. Tirpalų gamybai buvo panaudotas CuCl, tačiau, interpretuojant duomenis apie jo tirpumą įvairių sudėčių tirpaluose, atsirado problemų, susijusių su chloridinių Cu(I) kompleksų susidarymo įvertinimu. Pirmieji tyrimai parodė [107], kad tirpaluose susidaro mišrūs kompleksai $H_2L \cdot CuCl$ ir $HL \cdot CuCl^-$ (čia ir toliau maleino rūgštis žymima simboliu LH_2). Vėliau [108] buvo nutarta, kad gali susidaryti ir kompleksai be Cl^- jonų: $H_2L \cdot Cu^+$ ir $HL \cdot Cu$. Buvo įvertintas jų stabilumas ir iširta, kokios įtakos stabilumui turi grupės, prijungtos prie ligando dvigubos jungties [109].

Vėlesniuose darbuose buvo taikomi ir kiti tyrimo metodai. *Hurst* ir *Lane*, atlikę spektrofotometrinius tyrimus, priėjo išvados [110], kad Cu(I) prijungia vieną akrilo, maleino, fumaro ir kitų nesočių rūgščių molekulę arba atitinkamą anijoną. Šį procesą lydi žymūs pokyčiai absorbcijos spektro ultravioletinėje srityje: atsiranda dvi papildomos absorbcijos sritys su λ_{max} , lygiais 260 ir 340 nm. Kadangi Cu^+ jonas koordinuoja nesočias jungtis, galimi tiek protonizuoti ir neprotonizuoti kompleksai [111, 112], kurių stabilumo konstantos nežymiai priklauso nuo pH [111].

Cu^{2+} jonai taip pat sudaro kompleksus su maleino rūgštimi, tačiau koordinacinės jungtys susidaro per deguonies atomą, esantį disocijavusioje karboksilinėje grupėje $-COO^-$. Šiuo atveju molekulinę ligando formą tenka

laikyti inertiška ir nesudarančia stabilesnių kompleksų. pH-metrijos metodu buvo aptiktas tik vienas kompleksas CuL [113, 114], tačiau poliarografijos duomenys rodė [115], kad egzistuoja dar du kompleksai - CuL_2^{2-} ir CuL_3^{4-} . Trys Cu(II) maleatiniai kompleksai gauti kristalinėje būsenoje [116]: mėlyni $\text{CuL}\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalai, šviesiai mėlyni $\text{Cu(HL)}_2\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ kristalai ir melsvai žali $[\text{Cu}_2(\text{HL})_4] \text{H}_2\text{L}\cdot 4 \text{EtOH}$ kristalai (EtOH - etilo alkoholis). Buvo ištirti jų magnetiniai momentai ir kristalinė struktūra. Literatūros duomenų palyginimas rodo, kad Cu(I) kompleksai yra stabilesni už analogiškus Cu(II) junginius.

Iš pateiktų literatūros duomenų galima padaryti tam tikras išvadas. Neabejotinai, Cu(I) kompleksų sistemos dėl plataus jų paplitimo ir taikymo galimybių yra įdomios iki šiol. Tačiau pasigendama išsamesnių duomenų apie Cu(I) generacijos kinetiką ir sąveikų tarp atskirų redoks sistemų analizės. Dauguma atvejų tarpinio oksidacijos laipsnio junginių kiekis tirtose sistemose buvo žymiai mažesnis, negu Cu(II) . Tai apsprendė tam tikrus sąlygotumus, kiekybiškai charakterizuojant tyrimo objektus. Visa tai leidžia pagrįsti kompleksinių Cu|Cu(I) , Cu(II) sistemų tolimesnių elektrocheminių tyrimų aktualumą.

3. DARBO METODIKA

3.1. Medžiagos ir tirpalai

Tirpalams ruošti buvo naudojamas tris kartus distiliuotas vanduo ir reagentai:

Vario(II) druskos:

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ *Peaxum* (Rusija).
- $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ *Peaxum* (Rusija).

Ligandai:

- glicinas $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. *Peaxum* (Rusija),
- maleino rūgštis $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. *Fluka* (Vokietija)

Tirpalų fono druskos:

Ypač grynai, Li_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , Cs_2SO_4 . *Peaxum* (Rusija).

Chemiškai grynas vario sulfatas buvo papildomai gryninamas. Karštas (80 - 90°C) sotusis jo tirpalas buvo filtruojamas ir aušinamas, o susidarę kristalai atskirti nuo tirpalo ir išdžiovinti. Vario(II) koncentracija pagamintuose tirpaluose buvo kontroliuojama kompleksometrinių titravimų [117]. Kiti reagentai nebuvo papildomai gryninami.

Tirpalų pH sureguliuvimui buvo pridedamas būtinas H_2SO_4 arba KOH (NaOH, LiOH, CsOH) kiekis. Kontroliuoti tirpalų pH buvo naudojamas pH-121 jonometras, kuris buvo kalibruojamas standartiniais buferiniais tirpalais.

Bazinė tiriamojo tirpalo sudėtis buvo tokia:

0,01 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

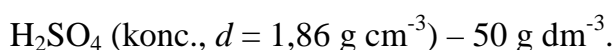
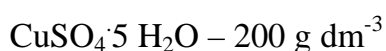
0,3 M K_2SO_4 (Li_2SO_4 , Cs_2SO_4 arba $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)

0,04 M ligando

Voltampermetriniai ir spektrofotometriniai matavimai buvo vykdomi naudojant ir kitas ligandų koncentracijas. Prieš kiekvieną eksperimentą tiriamieji tirpalai 30 min. buvo dearuojami argono dujomis. Visi eksperimentai atlikti kambario (20 ± 1 ° C) temperatūroje.

3.2. Elektrocheminės celės ir elektrodai

Voltamperometrijoje buvo naudojama standartinė 100 cm³ elektrocheminė celė, turinti tiriamąjį, pagalbinį ir palyginamąjį elektrodus. Prieš kiekvieną bandymą buvo paruošiamas naujas tiriamasis elektrodas. Tam Pt elektrodas, kurio skersmuo siekė 3 mm, buvo padengiamas galvanostatiniam režime (15 min. 1 mA srove) 5-7 μm vario sluoksniu. Ši procedūra buvo atliekama, naudojant 10 mA cm⁻² srovės tankio elektrolizę rūgščiame variavimo tirpale:



Kaip pagalbinis elektrodas (anodas) buvo naudotas 2 cm² Pt elektrodas, padengtas Cu (tomis pačiomis sąlygomis, kaip ir tiriamasis elektrodas). Tiriamojo elektrodo potencialai buvo matuoti sotaus Ag|AgCl, KCl palyginamojo elektrodo atžvilgiu, kurio potencialas standartinio vandenilio elektrodo (SVE) skalėje yra lygus 0,199 V. Taip išmatuoti tiriamųjų elektrodų potencialai (*E*) buvo perskaičiuoti pagal SVE skalę.

Celėje, skirtoje impedanso matavimams, darbinio elektrodo pagrindą sudaro 0,36 cm² paviršiaus ploto Pt viela, įlydyta į stiklo vamzdelį. Šis elektrodas, padengtas variu pagal anksčiau aprašytą metodiką, buvo simetriškai talpinamas į ~ 2 cm skersmens Pt cilindrą (4-ąjį elektrodą) kurio atžvilgiu tiriamasis elektrodas buvo poliarizuojamas kintamąja srove.

Šiek tiek sudėtingesnės konstrukcijos 3-jų elektrodų celė buvo naudojama elektrocheminėje kvarco kristalo mikrogravimetrijoje (EKKM). Tiriamuoju elektrodu šiuo atveju buvo AT-pjūvio kvarco kristalas, kurio abiejose pusėse asimetriškai vakuume buvo užgarintas auksas. Darbinio paviršiaus dangos plotas siekė 0.636 cm², o priešingoje pusėje užgarintos dangos plotas – 0,283 cm². Tiriamojo elektrodo paruošimas ir EKKM matavimai buvo atliekami vienoje ir toje pačioje elektrocheminėje celėje, nuosekliai keičiant tirpalus.

3.3. Parengiamoji elektrolizė

Elektrolizė buvo vykdoma 150 cm³ elektrocheminėje celėje su dviem vienodais variniais elektrodais, kurių plotas apie siekė 8 cm². Celė buvo nuosekliai prijungta prie ampermetro, varžyno ir pastovios įtampos šaltinio. Varžyne buvo parenkama tokia varža, kad pro tirpalą tekėtų 1 mA srovė. Prieš kiekvieną eksperimentą tiriamieji tirpalai 30 min. buvo deaeruojami argono dujomis.

3.4. pH-metrija

Titravimui buvo paruošti du tirpalai:

1. 0,1 M maleino rūgšties tirpalas
2. 0,1 M maleino rūgšties ir 0,3 M K₂SO₄ tirpalas

Abu tirpalai buvo titruojami skirtingais titrantais:

1. 0,1 M KOH tirpalas
2. 0,1 M KOH ir 0,3 M K₂SO₄ tirpalas

Lašinant po vieną lašelį titranto, buvo matuojamas tirpalo pH (pH matavimui buvo naudotas jonometras pH-121, kuris buvo kalibruojamas standartiniais buferiniais tirpalais). Kiekvienos titravimo kreivės matavimas vyko apie dvi valandas, o pats titravimas buvo kartojamas 2-3 kartus.

3.5. Voltamperometrija

Voltamperometriniai matavimai buvo atlikti, naudojant sukamojo disko elektrodo (SDE) metodiką, kuri yra unikali priemonė tiriant fizikocheminius procesus maišomuose tirpaluose. Dėl ypatingų hidrodinaminių sukamojo disko savybių šis metodas yra plačiai taikomas elektrochemijoje, jis leidžia keisti difuzijos sluoksnio storį, kuris nulemia medžiagos transporto greitį. Sukamo diskinio elektrodo greitis buvo valdomas programinės įrangos pagalba,

naudojant elektrocheminių matavimų sistemą P/G/FRA2 AUTOLAB 302 su sukamu diskiniu elektrodu (Eco Chemie B.V., Nyderlandai). Sukimosi greitis buvo keičiamas nuo 450 iki 3500 apsisukimų per minutę.

Nestacionariosios voltamperogramos buvo užrašytos, naudojant stacionarų vertikalų 3 mm skersmens Pt elektrodą, kuris prieš kiekvieną bandymą buvo dengiamas nauju vario sluoksniu. Elektrodo potencialas buvo keičiamas proporcingai laikui t pagal dėsnį: $E = E_{Cu} - vt$, kur v - potencialo skleidimo greitis. Naudoti penki potencialo skleidimo greičiai; 10, 20, 50, 100 ir 200 $mV s^{-1}$. Eksperimentas buvo valdomas kompiuteriu, o eksperimento rezultatai (laikas, potencialas, srovės stipris) užrašomi į atmintį, naudojant analoginę skaitmeninę įtaisą. Esant reikalui, eksperimentai buvo kartojami 2-3 kartus..

3.6. Tirpalų absorbcinė spektrofotometrija

Šviesos absorbcijos spektrai buvo registruojami Perkin Elmer Lambda 35 UV/VS (Anglija) spektrometru, naudojant 1 cm sugeriančio sluoksnio kiuvetes ir 1 mm plonasienes kiuvetes. Viena iš jų buvo užpildoma tiriamuoju tirpalu, o palyginamoji – distiliuotu vandeniu. UV spektrams užrašyti, buvo naudojamos kvarco kiuvetės. Kiekvienas spektro užrašas buvo kartojamas 2-3 kartus.

3.7. Elektrocheminė kvarco kristalo mikrogravimetrija

Elektrocheminė kvarco kristalo mikrogravimetrija (EKKM) buvo atliekama, naudojant elektrocheminių matavimų sistemą PARSTAT 2273 su kvarco mikrogravimetrijos bloku PAR Model 922 (Princeton Applied Research Instruments, JAV). EKKM matavimams panaudotas 6 MHz rezonansinio svyravimo dažnio kvarco kristalas (Intellvation Ltd., UK), kuris iš abiejų pusių buvo asimetriškai padengtas auksu. Jis buvo tvirtinamas elektrocheminės celės specialiaame lange tarp dviejų silikoninių žiedų. Prie elektrocheminės

matavimo sistemos osciliatorius buvo jungiamas aukso vielomis. Jos kartu su silikoniniais žiedais, buvo prispaustos iš abiejų pusių prie kvarco kristalo auksuotų paviršių. Pagalbinę elektrodą sudarė 0,9 mm diametro ir 4,5 cm ilgio Pt viela, o palyginamąjį - sotus Ag|AgCl,KCl elektrodas.

Tiriamąjį elektrodą paruošimas ir EKKM matavimai buvo atliekami toje pačioje elektrocheminėje celėje, nuosekliai keičiant tirpalus. Tirpalai prieš eksperimentą buvo deaeruojami Ar dujomis, taip pat buvo stengtasi išvengti jų kontakto su oru. Pirmiausia celė buvo užpildyta rūgščiu variavimo elektrolitu ir ant aukso substrato buvo nusodintas 2-3 μm vario sluoksnis (žiūr. 3.2 sk.). Po to, nupylus variavimo elektrolitą, celė buvo plaunama deaerotu distiliuotu vandeniu, vėliau deaerotu tiriamuoju tirpalu ir tik po to celė buvo užpildoma tiriamuoju tirpalu. Kvarco kristalo virpesių dažnio pokyčiai buvo registruojami atviros grandinės sąlygomis.

Konstanta k , siejanti dažnio f ir masės m pokyčius pagal dėsnį $\Delta m = -k \Delta f$, buvo nustatyta specialiais kalibraciniais matavimais. Tam buvo atlikti EKKM eksperimentai su rūgščiu variavimo elektrolitu, kurio sudėtis yra nurodyta aukščiau. Metalinis varis ant auksuoto kvarco padėklo buvo nusodinamas, leidžiant pastovią elektros srovę. Jo masė Δm buvo apskaičiuota pagal Kulono dėsnį ir sugretinta su matuojamais Δf dydžiais. Iš tiesinės Δm priklausomybės nuo Δf gauta, kad $k = 19,8 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$.

3.8. Elektrocheminė impedanso spektroskopija

Šio metodo esmė – tarpfazio {tiriamasis elektrodas|tirpalas} kompleksinės varžos, arba impedanso Z , spektrų matavimas ir jo elektrinių savybių modeliavimas. Pagrindiniai metodo privalumai – didelis tikslumas, mažas elektrodo sužadavimo laipsnis bei galimybė vienu metu gauti informaciją apie faradėjinius ir nefaradėjinius procesus.

Impedanso matavimai buvo atliekami, naudojant Zahner Elektrik IM6 impedanso spektrų analizatorių (Vokietija). Elektrocheminė sistema buvo

žadinama sinusoidiniu mažos amplitudės (5 mV) signalu, kurio pastovioji komponentė atitiko atviros grandinės potencialą. Impedanso spektrai buvo gauti dažnių f intervale nuo 0,01 iki 50 000 Hz. Kiekvienoje dekadėje buvo pasirinkti 6 fiksuoti dažniai, išdėstyti pagal logaritminę skalę. Spektrų užrašai prasidėdavo nuo didžiausio dažnio ir trukdavo apie 5 minutes. Didesnę pusę šio laiko užėmė spektro matavimai žemų ($f < 1$ Hz) dažnių srityje. Kiekvieno spektro įrašas buvo kartojamas 3-4 kartus.

Eksperimentiniai duomenys buvo analizuojami, naudojant Boukampo sukurtas programas [118]. Jos leido atlikti procedūras, kurių metu buvo nuosekliai nustatomi ir vienas po kito eliminuojami atskiri ekvivalentinių grandinių elementai. Optimizuojant ekvivalentinių grandinių struktūrą, jų impedanso spektrai buvo palyginami su eksperimentiniais duomenimis.

4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

4.1. *Pusiausvyrinės Cu(II) ir maleino rūgšties tirpalų charakteristikos*

Kompleksinių sistemų sudėties apskaičiavimui dažnai yra naudojamos materialaus balanso lygtys, kurios yra sudaromos, sumuojant reikiamų komponentų koncentracijas. Pastarųjų dydžių sąryšį atspindi atitinkamų stabilumo konstantų (β) išraiškos, kurios taip pat turi būti koncentracinės. Tokių β vertės nėra griežtai pastovios ir jas apsprendžia tie patys faktoriai, nuo kurių priklauso ir komponentų aktyvumo koeficientai: tirpalo joninė jėga, jonų matmenys ir pan. Trumpiau kalbant, β priklauso ir nuo foninio (indiferentinio) elektrolito koncentracijos ir nuo jo prigimties. Tai atsispindi ir literatūros duomenyse; pvz., protonuotų maleino rūgšties formų LH^- ir LH_2 stabilumo konstantos pagal [115] yra apie 2 kartus didesnės, negu tos, kurias nustatė *Peacoc* ir *James* [113].

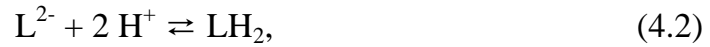
Ankstesni tyrimai [36, 113, 115] buvo atlikti, naudojant, kaip taisyklė, perchloratų terpes, o duomenų apie tirpalus su sulfatų priedais nėra iš viso. Tačiau reikia pažymėti, kad perchloratų pakeitimas sulfatais gali gerokai sumažinti β dydžius; toks efektas buvo aptiktas, tiriant Cu(II)-glikolio rūgšties sistemą [33]. Todėl, norint susidaryti aiškesnį vaizdą apie pusiausvyrines nagrinėjamos sistemos charakteristikas, reikia atlikti atitinkamus tyrimus.

4.1.1. *Ligando protonizacijos konstantos*

Patikimas ligando protonizacijos konstantas galima nustatyti iš titravimo duomenų, atlikus pilną titravimo kreivių analizę. Tam tikslui reikia suformuluoti pakankamai griežtą kiekybinį modelį, įvertinantį cheminius virsmus ir praskiedimo efektus, atsirandančius titravimo metu.

Kaip ir aukščiau, maleino rūgštį vaizduosime simboliu LH_2 . Jos tirpale

nusistovinčias pusiausvyras



charakterizuoja atitinkamos koncentracinės konstantos:

$$\beta_1^{\text{H}} = \frac{[\text{LH}^-]}{[\text{L}^{2-}][\text{H}^+]}, \quad (4.3)$$

$$\beta_2^{\text{H}} = \frac{[\text{LH}_2]}{[\text{L}^{2-}][\text{H}^+]^2}. \quad (4.4)$$

Tarkime, kad maleino rūgšties bendroji moliarinė koncentracija yra c_{ac} . Atsižvelgiant į (4.3) ir (4.4), materialaus balanso lygtį galima užrašyti taip:

$$c_{\text{ac}} = [\text{L}^{2-}] (1 + \beta_1^{\text{H}} [\text{H}^+] + \beta_2^{\text{H}} [\text{H}^+]^2). \quad (4.5)$$

Tirpalas, kuriame susidaro neutralios LH_2 dalelės bei LH^- , L^{2-} , H^+ ir OH^- jonai, turi būti elektriškai neutralus. Tai įvertina krūvių balanso lygtis

$$[\text{H}^+] = 2 [\text{L}^{2-}] + [\text{LH}^-] + [\text{OH}^-]. \quad (4.6)$$

Iš (4.3) ir (4.6) seka, kad

$$[\text{L}^{2-}] (2 + \beta_1^{\text{H}} [\text{H}^+]) = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-], \quad (4.7)$$

o iš (4.5) ir (4.7) yra gaunamas sąryšis:

$$\frac{(2 + \beta_1^{\text{H}} [\text{H}^+]) c_{\text{ac}}}{1 + \beta_1^{\text{H}} [\text{H}^+] + \beta_2^{\text{H}} [\text{H}^+]^2} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]. \quad (4.8)$$

Šioje lygtyje yra du nežinomieji – β_1^{H} ir β_2^{H} , nes H^+ ir OH^- jonų koncentracijas galima gauti iš pH reikšmių, kurios yra matuojamos eksperimento metu. Laikysime, kad H^+ ir OH^- aktyvumo koeficientai yra vienodi ir lygūs γ . Tada

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} / \gamma, \quad (4.9)$$

o OH^- jonų pusiausvyrinė koncentracija gaunama iš vandens joninės sandaugos K_w :

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w / \gamma^2 \equiv K_w'. \quad (4.10)$$

Tarkime, kad maleino rūgšties tirpalo tūris yra V_{ac} , o koncentracija - c_{ac} . Išmatavus pradinį pH (pH_0) nustatome, kad pradinės H^+ ir OH^- jonų koncentracijos yra:

$$[H^+]_0 = 10^{-pH_0} / \gamma, \quad (4.11)$$

$$[OH^-]_0 = K'_w / [H^+]_0. \quad (4.12)$$

Taigi, tirpale esančių H^+ ir OH^- jonų kiekis (moliais) atitinkamai yra:

$$x_0 = [H^+]_0 V_{ac}, \quad (4.13)$$

$$y_0 = [OH^-]_0 V_{ac}. \quad (4.14)$$

Kai į titruojamąjį tirpalą pridėsime tam tikrą tūrį (V_{alk}) šarmo tirpalo, kurio moliarinė koncentracija yra c_{alk} , OH^- jonų kiekis (moliais) padidės dydžiu $c_2 V_{alk}$. Pradinė pusiausvyra bus pažeista ir tam tikras kiekis (z molių) H^+ ir OH^- jonų turės sureaguoti, kol nusistovės nauja pusiausvyra, nusakoma (4.10) lygtimi. Tada H^+ ir OH^- jonų koncentracijos bus lygios:

$$[H^+] = \frac{x_0 - z}{V_{ac} + V_{alk}}, \quad (4.15)$$

$$[OH^-] = \frac{y_0 + c_{alk} V_{alk} - z}{V_{ac} + V_{alk}}. \quad (4.16)$$

Pasinaudojant (4.10) lygtimi, dydį z galima apskaičiuoti ir gauti išraišką

$$z = (x_0 + y_0 + c_{alk} V_{alk}) / 2 + \sqrt{A}, \quad (4.17)$$

kurioje

$$A = (x_0 + y_0 + c_{alk} V_{alk})^2 / 4 + K'_w (V_{ac} + V_{alk})^2 - x_0 (y_0 + c_{alk} V_{alk}). \quad (4.18)$$

Kadangi titruojamasis tirpalas prasiskiedžia, bendroji ligando koncentracija sumažėja ir naujoji materialaus balanso lygtis įgyja tokį pavidalą:

$$(1 - \alpha) c_{ac} = [L^{2-}] (1 + \beta_1^H [H^+] + \beta_2^H [H^+]^2), \quad (4.5a)$$

kurioje

$$\alpha = \frac{V_{alk}}{V_{ac} + V_{alk}}. \quad (4.19)$$

Kadangi tirpale atsiranda $c_{\text{alk}}V_{\text{alk}}$ molių šarminio metalo (pvz., K^+) jonų, pasikeičia ir krūvio balanso lygtis:

$$[\text{H}^+] + [\text{K}^+] = 2[\text{L}^{2-}] + [\text{LH}^-] + [\text{OH}^-], \quad (4.6a)$$

kurioje

$$[\text{K}^+] = \alpha c_{\text{alk}}. \quad (4.20)$$

Pagaliau iš (4.3), (4.5a) ir (4.6a) gauname, kad

$$\frac{(2 + \beta_1^{\text{H}}[\text{H}^+])(1 - \alpha)c_{\text{ac}}}{1 + \beta_1^{\text{H}}[\text{H}^+] + \beta_2^{\text{H}}[\text{H}^+]^2} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + \alpha c_{\text{alk}}. \quad (4.8a)$$

Šioje lygtyje išlieka du nežinomieji – β_1^{H} ir β_2^{H} , o kiti dydžiai yra kontroliuojami eksperimento metu. Praktiniam naudojimui yra patogus toks šios lygties pavidalas:

$$\alpha = \frac{(2 + \beta_1^{\text{H}}[\text{H}^+])c_{\text{ac}} - (1 + \beta_1^{\text{H}}[\text{H}^+] + \beta_2^{\text{H}}[\text{H}^+]^2)([\text{H}^+] - K_w'/[\text{H}^+])}{(2 + \beta_1^{\text{H}}[\text{H}^+])c_{\text{ac}} + (1 + \beta_1^{\text{H}}[\text{H}^+] + \beta_2^{\text{H}}[\text{H}^+]^2)c_{\text{alk}}}. \quad (4.21)$$

Perskaičiavus eksperimentines titravimo kreives (pH priklausomybes nuo V_{alk}) į α priklausomybes nuo $[\text{H}^+]$, pastarosioms galima taikyti (4.21) lygtį ir, naudojant matematinės procedūras, galima nustatyti β_1^{H} ir β_2^{H} reikšmes.

Dabar išnagrinėsime atvejį, kai maleino rūgštis ir KOH tirpaluose yra foninio elektrolito (K_2SO_4), kurio koncentracija abiejuose tirpaluose yra vienoda ir lygi c_{F} . Tirpalo sudėčiai pradinėje būsenoje apskaičiuoti vėl reikia sudaryti masės ir krūvio balanso lygtis. Pirmiausia reikia naudoti (4.3)-(4.5) lygtis, atspindinčias ligando balansą. Disocijuojant foniniam elektrolitui, susidaro hidrosulfato anijonas, dalyvaujantis pusiausvyroje



kurios konstanta

$$K = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}. \quad (4.23)$$

Sulfato balansą įvertina lygtis

$$c_{\text{F}} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}](1 + K[\text{H}^+]), \quad (4.24)$$

o krūvio balansas atrodo taip:

$$[\text{H}^+] + [\text{K}^+] = 2 [\text{L}^{2-}] + [\text{LH}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2 [\text{SO}_4^{2-}], \quad (4.25)$$

kuriame

$$[\text{K}^+] = 2 c_F. \quad (4.26)$$

Po nesudėtingų perdirbimų iš (4.3)-(4.5), (4.23)-(4.26) seka:

$$[\text{L}^{2-}] (2 + \beta_1^{\text{H}} [\text{H}^+]) = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + \frac{K [\text{H}^+] c_F}{1 + K [\text{H}^+]}, \quad (4.27)$$

$$\frac{(2 + \beta_1^{\text{H}} [\text{H}^+]) c_{\text{ac}}}{1 + \beta_1^{\text{H}} [\text{H}^+] + \beta_2^{\text{H}} [\text{H}^+]^2} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + \frac{K [\text{H}^+] c_F}{1 + K [\text{H}^+]}. \quad (4.28)$$

Pastarojoje lygtyje, kaip ir anksčiau, yra du nežinomieji – β_1^{H} ir β_2^{H} , o H^+ ir OH^- jonų koncentracijas galima gauti iš pH reikšmių, naudojant (4.9) ir (4.10) sąryšius.

Vėl tarkime, kad turime V_{ac} litrų titruojamo tirpalo, kuriame yra maleino rūgšties (koncentracija c_{ac}) ir foninio K_2SO_4 (koncentracija c_F). Taigi jame yra $2c_F V_{\text{ac}}$ molių K^+ jonų bei $c_F V_{\text{ac}}$ molių bendro sulfato. Atitinkamai, V_{alk} tūryje titranto, turinčio KOH (koncentracija c_{alk}) bei foninio K_2SO_4 (koncentracija c_F), yra: K^+ jonų – $(2c_F + c_{\text{alk}})V_{\text{alk}}$ molių, bendro sulfato – $c_F V_{\text{alk}}$ molių. Sumaišius abu tirpalus, kai kurios koncentracijos pakinta. Ligando atžvilgiu tirpalas prasiskiedžia ir jam galioja (4.5a) ir (4.19) lygtys, K^+ jonų koncentracija šiek tiek išauga:

$$[\text{K}^+] = 2 c_F + \alpha c_{\text{alk}}, \quad (4.29)$$

o bendra sulfato koncentracija nepasikeičia ir jai tebegalioja (4.24) lygtis. Krūvio balansą vėl atspindi (4.25) lygtis, į kurią reikia įstatyti pasikeitusias koncentracijas, įskaitant ir $[\text{H}^+]$ bei $[\text{OH}^-]$, kurias nustatome, remiantis išmatuotomis pH reikšmėmis (žiūr. aukščiau). Galutinėje išraiškoje

$$\frac{(2 + \beta_1^{\text{H}} [\text{H}^+]) (1 - \alpha) c_{\text{ac}}}{1 + \beta_1^{\text{H}} [\text{H}^+] + \beta_2^{\text{H}} [\text{H}^+]^2} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + \frac{K [\text{H}^+] c_F}{1 + K [\text{H}^+]} + \alpha c_{\text{alk}} \quad (4.30)$$

išlieka du nežinomieji – β_1^{H} ir β_2^{H} , o kiti dydžiai yra kontroliuojami

eksperimento metu. Praktiniam naudojimui patogesnė yra tokia (4.30) lygties modifikacija:

$$\alpha = \frac{(2 + \beta_1^H [H^+])c_{ac} - (1 + \beta_1^H [H^+] + \beta_2^H [H^+]^2) \left([H^+] - \frac{K'_w}{[H^+]} + \frac{K[H^+]c_F}{1 + K[H^+]} \right)}{(2 + \beta_1^H [H^+])c_{ac} + (1 + \beta_1^H [H^+] + \beta_2^H [H^+]^2)c_{alk}}. \quad (4.31)$$

Apibendrinus aukščiau išnagrinėtus atvejus, galima užrašyti tokį bendrą sprendinį:

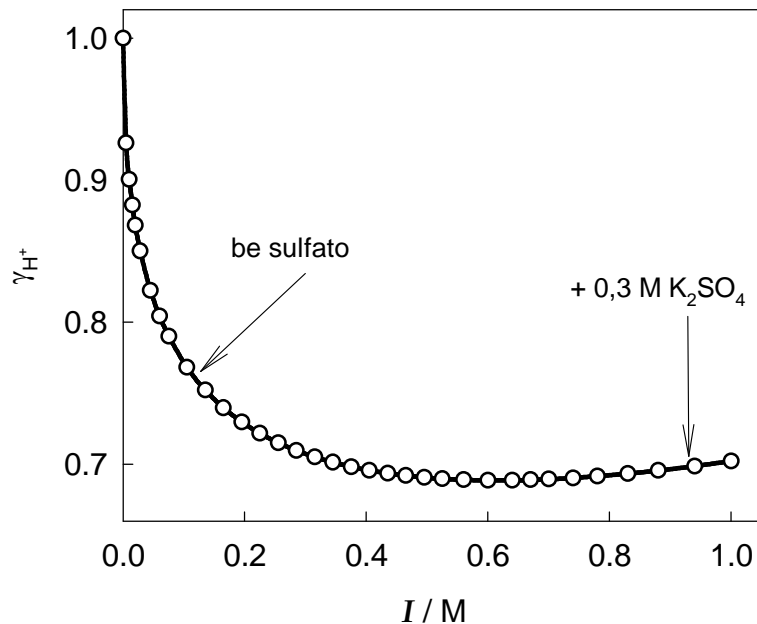
$$\frac{V_{alk}}{V_{ac} + V_{alk}} = \frac{Pc_{ac} - Q \left([H^+] - \frac{K'_w}{[H^+]} + \frac{K[H^+]c_F}{1 + K[H^+]} \right)}{Pc_{ac} + Qc_{alk}}, \quad (4.32)$$

kuriame

$$P = 2 + \beta_1^H [H^+], \quad (4.33)$$

$$Q = 1 + \beta_1^H [H^+] + \beta_2^H [H^+]^2. \quad (4.34)$$

Norint nustatyti hidronio jonų koncentraciją iš pH-metrijos duomenų, reikia žinoti šių jonų aktyvumo koeficientą (žiūr. (4.9) lygtį). Tam mes panau-



Pav. 4.1. Hidronio jonų aktyvumo koeficientai įvairios joninės jėgos tirpaluose, apskaičiuoti pagal (4.35) lygtį. Rodyklės nurodo vertes, panaudotas skaičiavimuose.

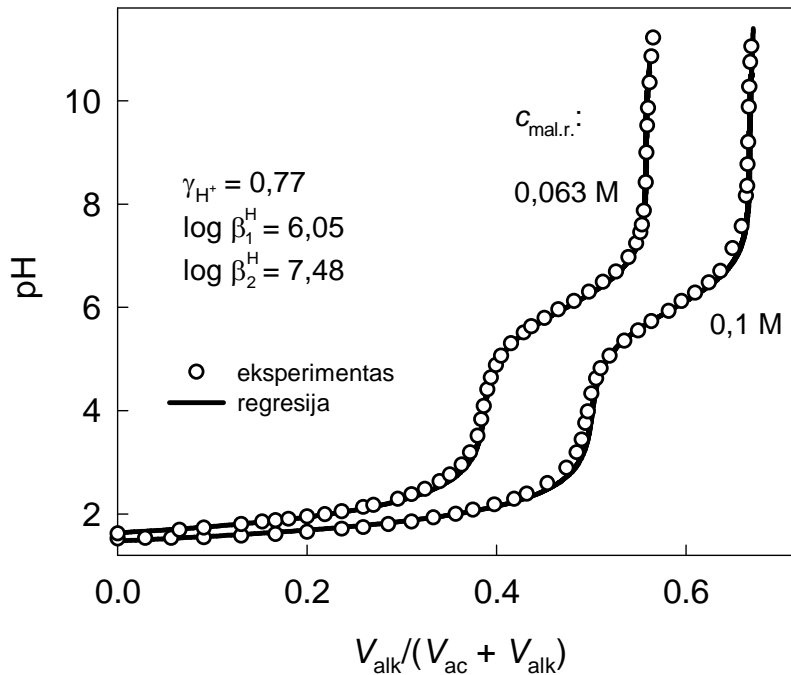
dojome empirinę lygtį, kurią pasiūlė *Davies* [119, 120]:

$$\log \gamma = -A z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2 I \right). \quad (4.35)$$

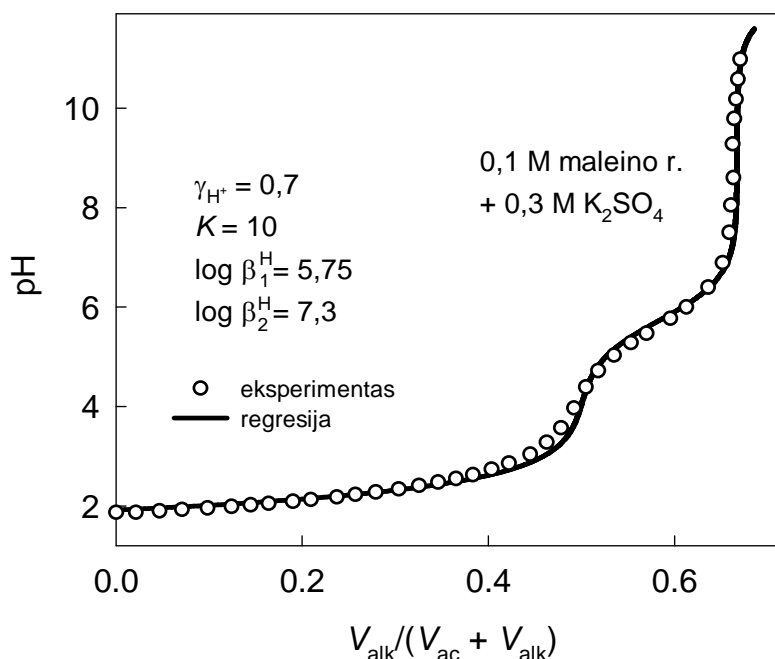
Joje z yra jono krūvinis skaičius, I – tirpalo joninė jėga, o 25 °C temperatūros vandeniniams tirpalams parametras $A = 0,5115$ [120]. Hidronio jono aktyvumo koeficientai, apskaičiuoti pagal (4.35) lygtį įvairių joninių jėgų tirpalams, yra parodyti žemiau pateiktame brėžinyje. Tirpalų be sulfatų joninė jėga buvo lygi ~0,1 M, o tirpalų su 0,3 M K_2SO_4 – truputį mažesnė už 0,9 M. Tai atitinka dvi γ vertes, lygias 0,77 ir 0,70 (žiūr. 4.1 pav.).

Ekspirimentinėse titravimo kreivėse gerai matosi du pH šuoliai (4.2 ir 4.3 pav.). Tirpalų be sulfatų titravimo duomenis galima kiekybiškai aprašyti (4.32) lygtimi su aukštu koreliacijos koeficientu $R \sim 0,9997$. Pridėjus į abu tirpalus 0,3 M K_2SO_4 , kreivių pobūdis tam tikru mastu pasikeičia (4.3 pav.).

Šių eksperimentų kiekybiniam aprašymui reikia papildomo duomens – sulfato jonų protonizacijos konstantos (HSO_4^- jonų stabilumo konstantos K).



Pav. 4.2. Nurodytų koncentracijų maleino rūgšties tirpalų, titravimo kreivės. Išsitiesinės linijos – skaičiavimo rezultatai, taškai – eksperimentiniai duomenys.



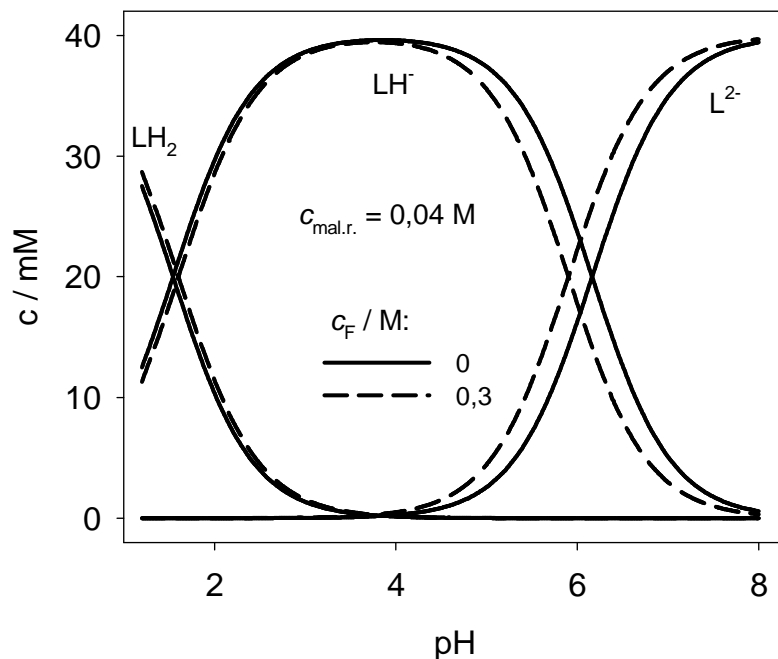
Pav. 4.3. 0,1 M maleino rūgšties tirpalo su 0,3 M K_2SO_4 indiferentiniu elektrolitu titravimo kreivė. Ištinė linija – skaičiavimo rezultatai, taškai – eksperimentiniai duomenys.

Skaičiavimo eksperimentai parodė, kad šis dydis yra pagrindinis parametras, kuris apsprendžia titravimo duomenis pirmojo pH šuolio srityje. Geriausi rezultatai buvo gauti su $K = 10 M^{-1}$. Nors ši vertė yra mažesnė, negu tikėtasi, bet ji patenka į intervalą duomenų, minimų literatūroje [36].

Gauti rezultatai yra apibendrinti 4.1. lentelėje, kurioje yra pateikti ir atitinkami literatūros duomenys. Tirpalų su 0,3 M K_2SO_4 suminės stabilumo

4.1. Lentelė. *Protonizuotų ligando formų suminės stabilumo konstantos*

Stabilumo konstantos logaritmas	Sulfato koncentracija		Literatūros duomenys (perchloratų terpė)
	0	0,3 M	
$\log \beta_1^H$	$6,05 \pm 0,07$	$5,75 \pm 0,09$	5,61 [113]; 5,81 [115]
$\log \beta_2^H$	$7,48 \pm 0,07$	$7,30 \pm 0,08$	7,26 [113]; 7,79 [115]



Pav. 4.4. Ligando dalelių susiskirstymas 0,04 M maleino rūgšties tirpaluose be foninio elektrolito (ištisinės linijos) ir su 0,3 M K_2SO_4 (punktyrinės linijos).

konstantos yra mažesnės. Tokį rezultatą bent iš dalies sąlygoja didesnė tirpalų joninė jėga (žemesni aktyvumo koeficientai). Pažymėsime dar kartą, kad nustatytos konstantos yra koncentracinės, todėl jas tiesiogiai galima panaudoti materialaus balanso lygtyse. Skaičiavimo rezultatų pavyzdys yra pateiktas 4.4 paveiksle. Tirpalų su foniniu sulfatu atveju ligandų susiskirstymo kreivės yra pasistūmusios link žemesnių pH. Didžiausi skirtumai tarp dviejų nagrinėtų atvejų yra aptinkami $4 < \text{pH} < 6$ srityje.

4.1.2. Cu(II) maleatinių kompleksų stabilumas

Kompleksinių junginių stabilumo įvertinimui yra naudojami įvairūs metodai, tokie kaip potenciometrija, poliarografija, tirpalų spektrofotometrija ir kiti. Kiekvienas iš jų turi savo privalumų bei trūkumų. Potenciometriniuose metoduose dažniausiai yra analizuojama pusiausvyrinių potencialų priklausomybė nuo ligando koncentracijos ar tirpalo pH. Taikant šį metodą, reikia, kad elektrodo potencialas, išmatuotas atvirosios grandinės sąlygomis, turėtų visus

pusiausvyrinio potencialo požymius. Tačiau vario elektrodo atveju ant jo paviršiaus yra generuojami tarpinio oksidacijos laipsnio Cu^+ jonai, kurie, reaguodami su ligandais, gali sukurti papildomas redoks poras ir apsunkinti pilnos pusiausvyros nusistovėjimą tarpfazyje. Iš duomenų, pateiktų žemiau, matysime, kad šie reiškiniai yra ypač būdingi tiriamajam objektui.

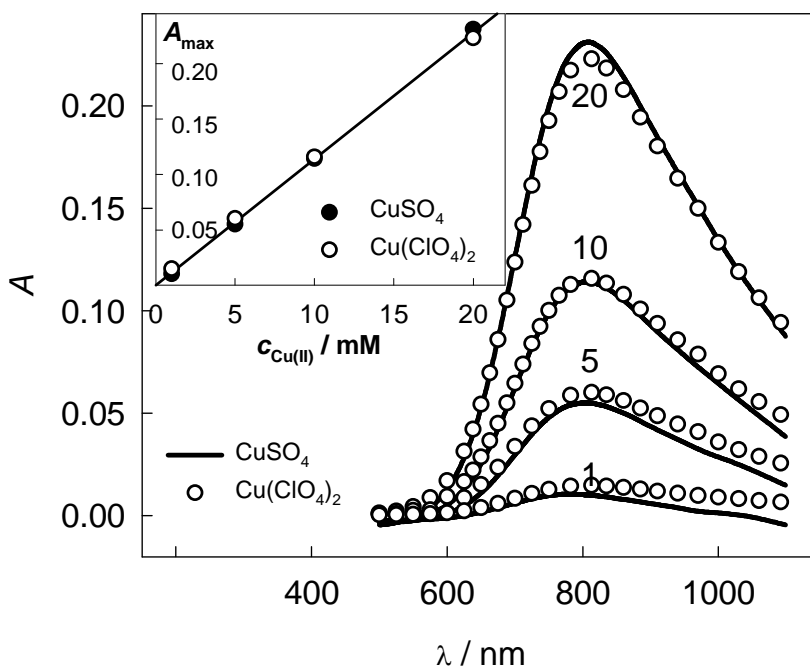
Taikant poliarografijos metodus yra reikalaujama, kad poliarogramos būtų grįžtamos; priešingu atveju jų analizė tampa gana sudėtinga. Duomenys apie kompleksų stabilumą yra gaunami, analizuojant pusbangio potencialo poslinkio priklausomybę nuo ligando koncentracijos ar pH. Tokį metodą panaudojo japonų mokslininkai [115], kurie tyrė silpnai rūgščius (pH 4-7) Cu(II) tirpalus su perchlorato indiferentiniu elektrolitu. Anot jų, išmatuotos poliarografinės bangos turi visus požymius, būdingus grįžtamajam 2-ju elektronų krūvio pernešimo procesui. Iš gautų duomenų sekė, kad tirpale turėtų susidaryti trijų rūšių kompleksai: CuL , CuL_2^{2-} ir CuL_3^{4-} . Mes taip pat atlikome analogiškus Cu(II) sulfatinių tirpalų tyrimus, tačiau jie nedavė laukiamų rezultatų. Pirmiausia buvo aptikta, kad poliarogramos, gautos sulfatų terpėse, nėra grįžtamos. Antra, nepasisekė tinkamai išanalizuoti negrįžtamo pusbangio potencialų pokyčių, kadangi jie silpnai priklausė nuo tirpalo sudėties.

Atsižvelgiant į aukščiau minėtas aplinkybes, Cu(II) maleatinių kompleksų tyrimams buvo taikomas tirpalų absorbcinės spektroskopijos metodas. Trumpai paminėsime jo pagrindinius principus. Jei šviesos srautas praeina pro l storio, c koncentracijos tirpalo sluoksnį, jo intensyvumas nukrenta nuo I_0 iki I . Dydis $A = \log(I_0/I)$ yra vadinamas spinduliuotės sugertimi, arba tirpalo optiniu tankiu. Pagal *Beer-Lambert* dėsnį

$$A = \epsilon lc. \quad (4.36)$$

Sistemos optines savybes charakterizuoja parametras ϵ , kuris yra vadinamas absorbcijos, sugerties, ekstinkcijos koeficientu. Jo vertė priklauso nuo spinduliuotės bangos ilgio λ .

Cu(II) tirpalų absorbcijos spektrai yra pateikti 4.5 paveiksle. Optinio tankio maksimumas (A_{\max}) yra aptinkamas matomos šviesos srityje, kai bangos

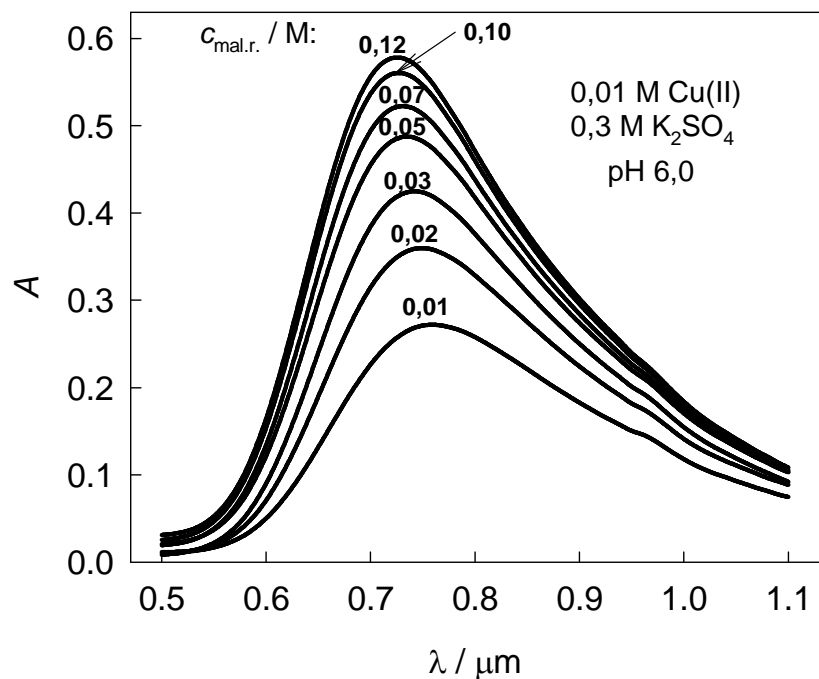


Pav. 4.5. CuSO_4 ir $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ tirpalų, kurių koncentracija (mM) nurodyta prie atitinkamų kreivių, absorbcijos spektrai. Intarpe parodytos absorbcijos maksimumo priklausomybės nuo $\text{Cu}(\text{II})$ koncentracijos.

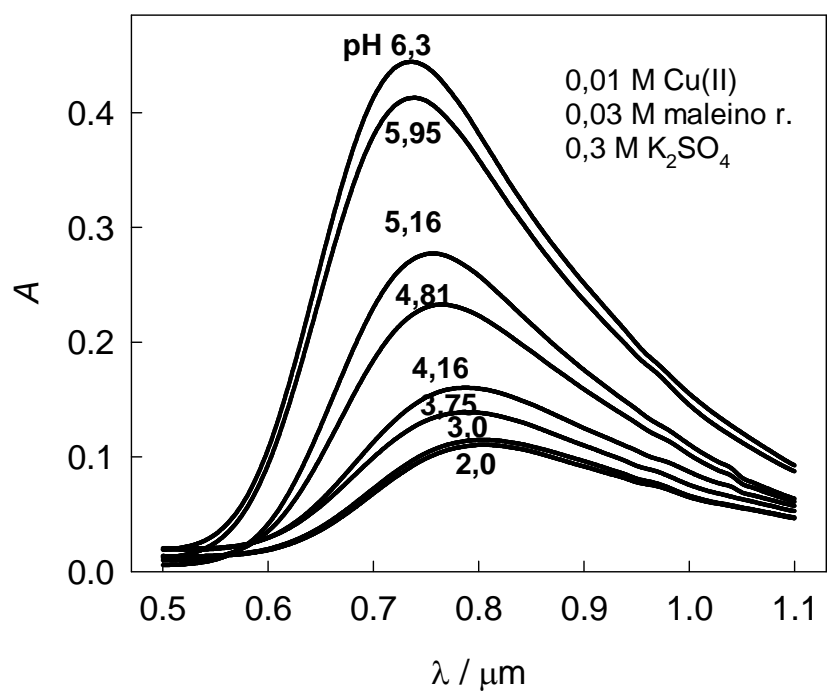
ilgis $\lambda_{\text{max}} = 806\text{-}808$ nm. Sutinkamai su (4.36) dėsnium, A_{max} yra proporcingas Cu^{2+} akva-jonų koncentracijai (žiūr. pav. 4.5 intarpą); nustatytas iš šių eksperimentinių duomenų ekstinkcijos koeficientas $\varepsilon = 11,4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Mes jau minėjome, kad SO_4^{2-} jonai yra gana aktyvi sistemos komponentė, sugebanti dalyvauti įvairiose sąveikose, tame tarpe ir su Cu^{2+} jonais, kurių aktyvumo koeficientas sulfatų tirpaluose gali nukristi iki gana žemų reikšmių, mažesnių už 0,1 [121, 122]. Kartais CuSO_4 yra traktuojamas kaip $\text{Cu}(\text{II})$ sulfatinis kompleksas, pateikiant jo stabilumo konstantas, kurios yra gana prieštaringos ir skiriasi iki 200 kartų [36, 123]. Ryšium su tuo mes nutarėme palyginti $\text{Cu}(\text{II})$ sulfato ir perchlorato spektrus (pav. 4.5). Abiem atvejais spektrai yra labai panašūs, todėl jie nesuteikia jokios papildomos informacijos apie galimą Cu^{2+} ir SO_4^{2-} sąveiką.

Atlikti tyrimai parodė, kad pati maleino rūgštis matomos šviesos kvantų nesugeria, tačiau jos priedai į $\text{Cu}(\text{II})$ tirpalus gerokai pakeičia jų absorbcines savybes (pav. 4.6 ir 4.7). Didėjant ligando koncentracijai, absorbcijos maksi -

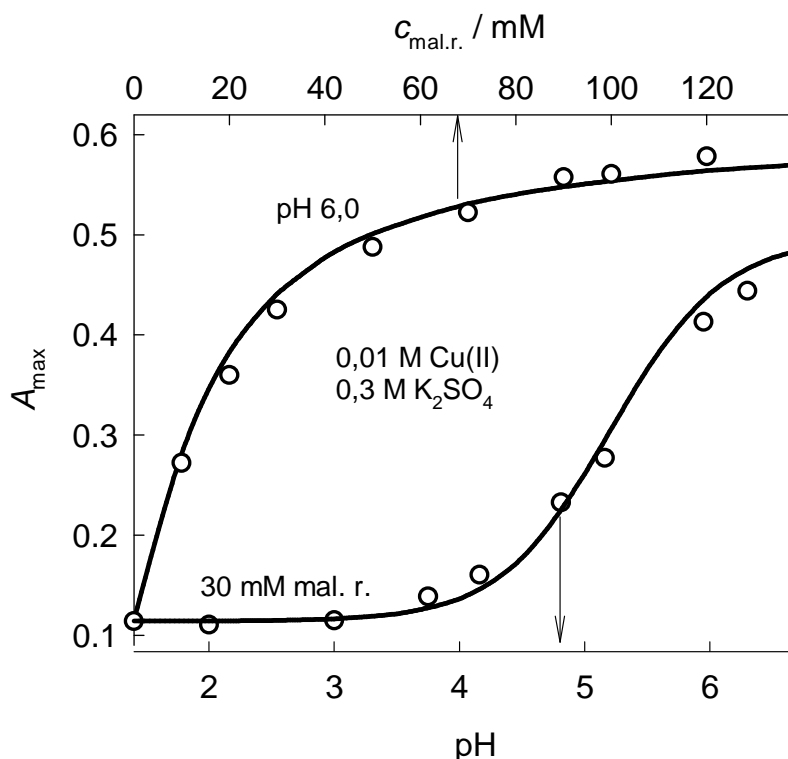


Pav. 4.6. 0,01 M Cu(II) tirpalų, turinčių nurodytus kiekius maleino rūgšties (M), absorbcijos spektrai.



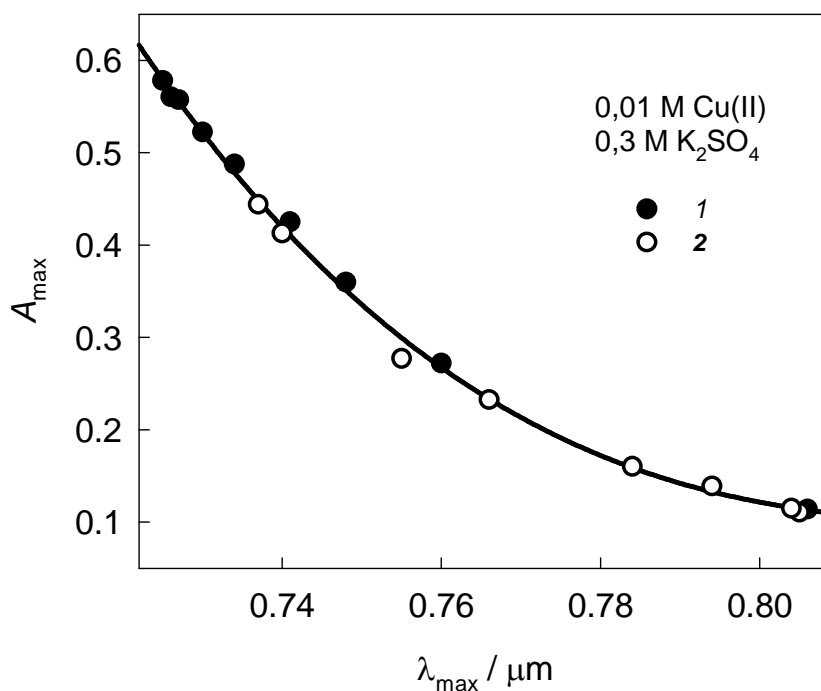
Pav. 4.7. 0,01 M Cu(II) ir 0,03 M maleino rūgšties tirpalų, kurių pH nurodyti prie atitinkamų kreivių, absorbcijos spektrai.

mumas nuosekliai auga, pasislinkdamas trumpesnių šviesos bangų kryptimi (pav. 4.6). Tokią pat tendenciją galima pastebėti ir tada, kai auga tirpalų pH (pav. 4.7), t.y. kai sąlygos kompleksams susidaryti tampa palankesnės.



Pav. 4.8. Pastovaus rūgštingumo (pH 6) 0,01 M Cu(II) tirpalų absorbcijos maksimumų priklausomybė nuo maleino rūgšties koncentracijos (raudoni taškai, abscisė viršuje) ir A_{\max} priklausomybė nuo pH, kai palaikoma pastovi (0,03 M) maleino rūgšties koncentracija (žali taškai, abscisė apačioje). Teorinio skaičiavimo rezultatai pateikti ištisinėmis linijomis (žiūr. tolimesnį tekstą).

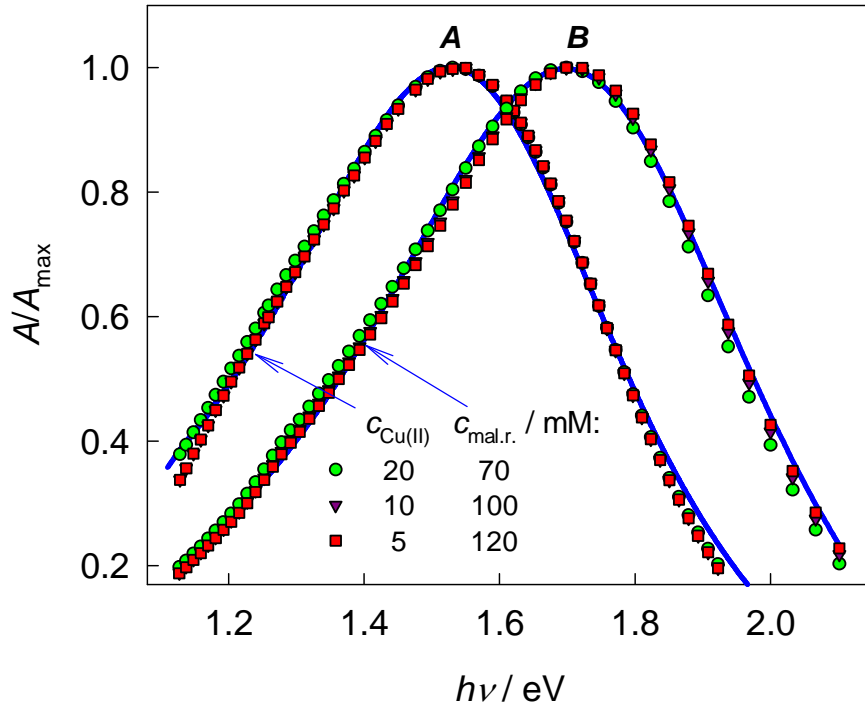
Daugiau informacijos apie spektrų maksimumo savybes galima gauti iš duomenų, pateiktų pav. 4.8. Pirmiausia reikia pažymėti, kad A_{\max} augimas, didinant ligando koncentraciją ($c_{\text{mal.r.}}$), lėtėja, artėdamas prie tam tikros ribos. Analogišką savybę turi ir A_{\max} priklausomybė nuo pH, išmatuota esant pastoviai ligando koncentracijai. Abi šios charakteristikos kinta tolygiai ir neturi kokių nors nereguliarumų. Ypač svarbu, kad A_{\max} priklausomybė nuo λ_{\max} yra vienareikšmė: plačioje tirpalų sudėčių srityje ji yra viena ir ta pati (pav. 4.9). Visos aukščiau išvardintos savybės bei literatūros duomenys duoda pagrindo teigti, kad rūgščiose terpėse (pH < 6) dominuoja vienas monoligandinis kompleksas. Todėl absorbuojančiomis šviesą dalelėmis reikėtų



Pav. 4.9. Absorbcijos maksimumų koordinatės, nustatytos pastovaus rūgštingumo (pH 6) 0,01 M Cu(II) tirpaluose su skirtingais maleino rūgšties kiekiais (1) ir įvairaus rūgštingumo tirpaluose su pastovia (0,03 M) maleino rūšties koncentracija (2).

laikyti Cu^{2+} akva-jonus ir kompleksą CuL . Tai, kad šių dalelių individualūs spektrai persidengia, apsunkina eksperimentinių duomenų analizę. Todėl reikia surasti būdus, kaip iš užrašyto spektro išskirti jo komponentes, kitaip sakant, kaip atlikti suminio spektro dekonvoliuciją. Sprendžiant tokius uždavinius, yra pasitelkiamas vienas ar kitas pasiskirstymo dėsnis, kuris kiekybiškai aprašo parcialinį spektrą.

Nagrinėjant parcialinius Cu^{2+} akva-jonų absorbcinius spektrus, kokių nors papildomų problemų nekylo, nes tokius tirpalus lengva pagaminti ir ištirti. Labai svarbu, kad gauti spektrai turi tą patį pavidalą, kuris nepriklauso nuo Cu(II) koncentracijos. Tai galima pamatyti iš normuotų optinių tankių priklausomybių nuo šviesos kvanto energijos (4.10 paveikslo A dalis). Taip transformuoti eksperimentiniai duomenys yra labai artimi ir juos galima aproksimuoti viena bendra kreive.



Pav. 4.10. Normuoti absorbcijos spektrai. *A* – įvairių Cu(II) koncentracijų tirpalai be ligando; *B* - 0,01 M Cu(II) tirpalai su aukštu ligando pertekliumi. Regresinės kreivės, apskaičiuotos pagal (4.37) lygtį, yra pateiktos ištisinėmis linijomis.

Panašiomis savybėmis pasižymi ir tirpalai su pakankamai aukšta ligando koncentracija (4.10 paveikslo *B* dalis). Kai santykis $c_{\text{mal.r.}} / c_{\text{Cu(II)}}$ viršija 15, spektrai priartėja prie ribos ir jų forma nebeprisiklauso nuo ligando koncentracijos. Tai dar kartą patvirtina prielaidą, kad šiomis sąlygomis yra pasiektas maksimalus kompleksinimo laipsnis ir tirpaluose vyrauja CuL kompleksas. Kadangi spektrai yra nesimetriški, mes panaudojome modifikuotą Lorencio pasiskirstymo dėsnį, išplaukiantį iš valdomo harmoninio osciliatoriaus teorijos. Buvo nustatyta kad funkcija

$$y \equiv \frac{A}{A_{\text{max}}} = \frac{a}{(x^2 - x_0^2)^2 + 4x^2 g^2} + g_0, \quad (4.37)$$

gerai tinka eksperimentinių duomenų regresijai (pav. 4.10). Čia x yra dažnis ar kita adekvatus parametras (kvanto energija), x_0 , a , g ir g_0 yra parenkami parametrai. Maksimali funkcijos reikšmė

$$y_{\max} = \frac{a}{4g^2(x_0^2 - g^2)} + g_0 \quad (4.38)$$

atitinka abscisę

$$x_{\max} = \sqrt{x_0^2 - 2g^2} . \quad (4.39)$$

Regresijos linijų, parodytų 4.10 paveiksle, parametrai yra surašyti 4.2 lentelėje

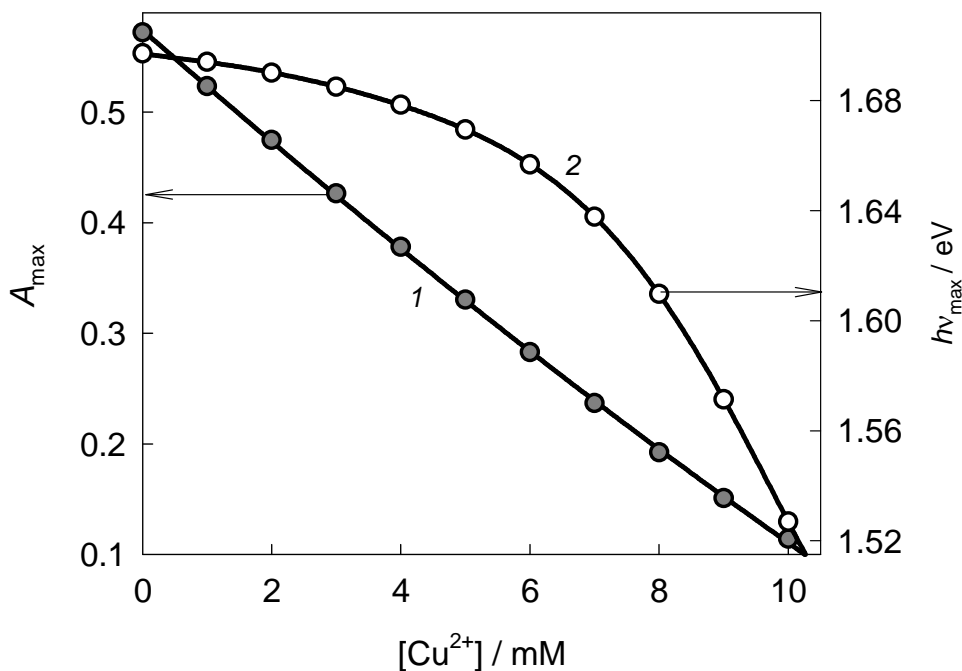
4.2. Lentelė. *Regresijų, apskaičiuotų pagal (4.37) lygtį, parametrai*

$c_{\text{mal.r.}} /$ mM	a	x_0	g	g_0
0	1,37	1,60	0,338	-0,225
70-120	2,316	1,763	0,379	-0,332

Kai $\lambda > 450$ nm, maleino rūgšties tirpalų (be Cu(II)) optinis tankis neviršija 0,01. Tada iš A_{\max} duomenų, atitinkančių $\lambda_{\max} = 722$ nm, galima nustatyti CuL ekstinkcijos koeficientą. Panaudojus eksperimentinių duomenų ekstrapoliaciją į $c_{\text{mal.r.}} \rightarrow \infty$, buvo gauta kad $\varepsilon = 59 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Šis parametras yra apie 5 kartus didesnis, negu Cu^{2+} akva-jonų sugerties koeficientas (žiūr. aukščiau).

Panaudojus padarytas prielaidas ir nustatytus parametrus, buvo apskaičiuoti suminiai absorbcijos spektrai, laikant, kad juos galima gauti, sudėjus parcialinius Cu^{2+} ir CuL spektrus. Atliekant šias procedūras, buvo išlaikoma sąlyga, kad $[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuL}] = 0,01 \text{ M}$. Gauti rezultatai parodė, kad teoriniams ir eksperimentiniams spektrams galioja tie patys dėsniniai. Be to iš skaičiavimo duomenų buvo nustatytas sąryšis tarp A_{\max} (arba λ_{\max}) ir $[\text{Cu}^{2+}]$, kuris yra parodytas 4.11 paveiksle.

A_{\max} priklausomybė nuo $[\text{Cu}^{2+}]$ yra labai artima tiesinei, todėl ją patogu naudoti kaip kalibracinį grafiką, priskiriantį tam tikrą laisvų Cu^{2+} jonų koncent-



Pav. 4.11. Koreliacija tarp A_{\max} (1, ordinatė kairėje) arba $h\nu_{\max}$ (2, ordinatė dešinėje) ir Cu^{2+} koncentracijos.

raciją konkrečiam tirpalui. Tada likusi Cu(II) dalis tenka CuL kompleksams. Turint šią informaciją, nesunku nustatyti laisvo ligando koncentraciją $[\text{L}^{2-}]$, naudojant (4.5) lygtį, papildytą komplekso CuL koncentracija:

$$c_{\text{mal.r.}} = [\text{CuL}] + [\text{L}^{2-}] (1 + \beta_1^{\text{H}} [\text{H}^+] + \beta_2^{\text{H}} [\text{H}^+]^2). \quad (4.40)$$

Skaičiavimai buvo atlikti su aukščiau nustatytais protonizuotų ligandų LH^{H} ir LH_2 stabilumo konstantomis ($\log \beta_1^{\text{H}} = 5,75$, $\log \beta_2^{\text{H}} = 7,30$) bei hidronio jonų aktyvumo koeficientu $\gamma = 0,7$. Pagaliau, panaudojus stabilumo konstantos išraišką

$$\beta_1 = \frac{[\text{CuL}]}{[\text{Cu}]^{2+} [\text{L}^{2-}]}, \quad (4.41)$$

buvo gauta, kad $\log \beta_1 = 2,2 \pm 0,07$.

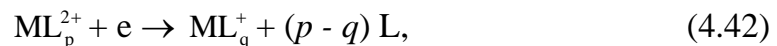
Siekiant patikrinti nustatyto dydžio patikimumą, vėl buvo atlikti atitinkami skaičiavimai. Pirmiausia, naudojant gautąsias β reikšmes ir materialaus balanso lygtis, buvo apskaičiuotos įvairių tirpalų kompleksinės

sudėtys. Toliau, panaudojant (4.37) lygtį, koreliacinius parametrus, surašytus 4.2 lentelėje, bei nustatytus ekstinkcijos koeficientus, buvo gauti parcialiniai spektrai. Juos susumavus, buvo atlikta suminių spektrų maksimumų analizė, kurios rezultatai yra parodyti 4.5 paveiksle ištisinėmis linijomis. Galima teigti kad pastarieji gerai sutampa su eksperimentiniais duomenimis.

Užbaigiant šį skyrelį, yra verta palyginti gautąjį rezultatą su literatūros duomenimis. Pagal *Peacoc* ir *James* [2] β_1 vertė, apskaičiuota naudojant jonų aktyvumus, yra lygi $10^{3,9}$; pagal poliarografijos duomenis [115] $\log \beta_1 = 3,4$. Mūsų nustatytoji koncentracinė konstanta yra gerokai žemesnė. Tačiau ją galima perskaičiuoti į termodinaminę β_1^T , pakeičiant (4.41) išraiškoje koncentracijas atitinkamais aktyvumais. Jei laikysime, kad CuL ir L^{2-} aktyvumo koeficientai yra maždaug vienodi, o Cu^{2+} jonų γ yra gana žemas ($\sim 0,07$) [121, 122], gausime gana artimą literatūros duomenims vertę: $\log \beta_1^T \approx 3,35$.

4.2. Teorinis modelis

Kiekybinė eksperimentinių duomenų analizė yra atliekama, taikant vieną ar kitą teorinį modelį. Šiame darbe naudojamos klasikinės formaliosios elektrocheminės kinetikos lygtys ir labiliųjų kompleksų difuzinio masės transporto dėsniumai, suformuluoti *Survilos* monografijoje [7]. Siekiant neperkrauti modelio neesminėmis detalėmis, toliau pristatysime jo supaprastintą variantą. Laikysime, kad sistemoje yra metalo jonų M^{2+} ir M^+ , kurie su neįkrautu ligandu L sudaro atitinkamus kompleksus. Taip pat kol kas atmesime protonizuotų ligando formų susidarymo galimybę. Krūvio pernašos procesą suskirstysime į dvi stadijas:



kurių greičiai (srovės tankiai) yra lygūs atitinkamai i_1 ir i_2 .

Kai prie plokščio elektrodo paviršiaus susidaro δ storio difuzijos sluoksnis, masės transportas jame vyksta tik vienos koordinatės x , statmenės elektrodo paviršiui, kryptimi. Priėmus, kad visų dalelių difuzijos koeficientai D yra vienodi, bendrosioms (suminėms) $M(II)$ ir $M(I)$ koncentracijoms, kurios yra koordinatės x ir laiko t funkcijos, galioja antrasis Fiko dėsnis [7]:

$$\frac{\partial c_{M(II)}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{M(II)}}{\partial x^2}, \quad (4.44)$$

$$\frac{\partial c_{M(I)}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{M(I)}}{\partial x^2}. \quad (4.45)$$

Sąlyga, charakterizuojanti sistemą pradinio laiko momentu (kai $t = 0$), ir pirmoji kraštinė sąlyga, aprašanti situaciją už difuzijos sluoksnio ribų (kai $x \geq \delta$), yra vienodos. Abiem atvejais visos koncentracijos yra tūrinės (c_b). Formuluojuojant antrąją kraštinę sąlygą, reikia įvertinti tarpinių produktų savybes. Kai $M(I)$ kompleksai yra stabilūs, jie taip pat gali dalyvauti difuziniame masės transporte. Todėl koncentracijų gradientams prie elektrodo paviršiaus reikia užrašyti tokias kraštines sąlygas:

$$\left. \frac{\partial c_{M(II)}}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{i_1}{FD}, \quad (4.46)$$

$$\left. \frac{\partial c_{M(I)}}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{i_1 - i_2}{FD}. \quad (4.47)$$

Taip suformuluotą uždavinį galima išspręsti, naudojant Laplaso transformaciją (žiūr. [7]). Gauname, kad paviršinėms koncentracijoms (kai $x = 0$) galioja lygtys:

$$c_{M(II),s} = c_{M(II),b} + \frac{1}{F\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{i_1(t-u)}{\sqrt{u}} \psi(u) du, \quad (4.48)$$

$$c_{M(I),s} = c_{M(I),b} + \frac{1}{F\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{i_2(t-u) - i_1(t-u)}{\sqrt{u}} \psi(u) du. \quad (4.49)$$

Čia papildomais indeksais s ir b pažymėtos atitinkamai paviršinės ir tūrinės koncentracijos, u yra pagalbinis kintamasis, turintis laiko dimensiją, o funkcija

$$\psi = 1 + 2 \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-\frac{m^2 \delta^2}{Du}\right) \quad (4.50)$$

įvertina tai, kad difuzija vyksta δ storio difuzijos sluoksnyje.

Konvoliucinių intervalų išraiškose (4.48) ir (4.49) yra atskirų stadijų srovės tankiai, kuriuose kintamasis t yra pakeistas kintamuoju $(t - u)$. Tačiau iš jų nesunku gauti išraišką, kurioje būtų suminis stadijinio proceso srovės tankis i , kuris yra lygus i_1 ir i_2 sumai:

$$c_{M(II),s} + \frac{c_{M(I),s}}{2} = c_{M(II),b} + \frac{c_{M(I),b}}{2} + \frac{1}{nF\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{i(t-u)}{\sqrt{u}} \psi(u) du. \quad (4.51)$$

Čia n yra bendras pernešamų elektronų skaičius, lygus 2.

Pagal formaliają elektrocheminę kinetiką krūvio pernašos procesų (4.42) ir (4.43) kinetinės lygtys atrodo taip:

$$i_1 = i_{01} \left\{ \frac{[ML_q^+]_s [L]_s^{p-q}}{[ML_q^+]_b [L]_b^{p-q}} \exp\left(\frac{\alpha_{a1} F}{RT} \eta\right) - \frac{[ML_p^{2+}]_s}{[ML_p^{2+}]_b} \exp\left(-\frac{\alpha_{c1} F}{RT} \eta\right) \right\}, \quad (4.52)$$

$$i_2 = i_{02} \left\{ \frac{[L]_s^q}{[L]_b^q} \exp\left(\frac{\alpha_{a2} F}{RT} \eta\right) - \frac{[ML_q^+]_s}{[ML_q^+]_b} \exp\left(-\frac{\alpha_{c2} F}{RT} \eta\right) \right\}. \quad (4.53)$$

Šiose lygtyse η yra viršitampis, α_a ir α_c yra anodinis ir katodinis krūvio pernašos koeficientai, i_0 yra mainų srovės tankis. Papildomi indeksai 1 ir 2 priskiria minėtus parametrus procesams (4.42) ir (4.43) atitinkamai.

Aukščiau pateiktos lygtys charakterizuoja nestacionarią proceso būseną, kai elektrolizės parametrai priklauso nuo laiko. Tačiau, kai difuzijos frontas, judantis nuo elektrodo paviršiaus link tirpalo tūrio, pasiekia difuzijos sluoksnio ribą (nukeliauja atstumą δ), koncentracijų profiliai nebekinta ir yra pasiekama stacionari būseną.

Sekant Feteriu [2], galima padaryti prielaidą, kad stacionariomis sąlygomis srovės tankiai i_1 ir i_2 turėtų būti vienodi. Tokia prielaida būtų teisinga, jei tarpinis produktas, susidaręs (4.42) proceso metu, nepalikėtų reakcijos zonos ir iškart dalyvautų antroje krūvio pernašos stadijoje (4.43).

Kai $i_1 = i_2$, iš (4.52) ir (4.53) lygčių galima eliminuoti vienodus priešeksponentinius daugiklius ir gauti tokią kinetinės lygties išraišką [7]:

$$i = \frac{\frac{[L]_s^p}{[L]_b^p} \exp\left[\frac{(1 + \alpha_{a1})F}{RT} \eta\right] - \frac{[ML_p^{2+}]_s}{[ML_p^{2+}]_b} \exp\left(-\frac{\alpha_{c1}F}{RT} \eta\right)}{\frac{1}{2i_{01}} + \frac{1}{2i_{02}} \frac{[L]_s^{p-q}}{[L]_b^{p-q}} \exp\left[\frac{(\alpha_{a1} + \alpha_{c2})F}{RT} \eta\right]}. \quad (4.54)$$

Supaprastinti pastarosios lygties variantai bus pateikti žemiau.

Nestacionariosios elektrolizės pavyzdžiu galėtų būti dažnai naudojama chronovoltamperometrija, kai proceso viršitampis yra keičiamas pagal dėsnį $|\eta| \equiv |E - E_{eq}| = vt$ ir yra registruojamas srovės tankis. Kvazigrįžtamųjų procesų voltamperogramos, išmatuotos šiomis sąlygomis, paprastai turi srovės tankio maksimumus (smailes, pikus) i_p , kuriuos atitinka potencialai E_p . Įvairūs paprastų metalo jonų (akva-jonų) redukcijos atvejai yra išnagrinėti anksčiau ir nuorodas į atitinkamus šaltinius galima surasti, pavyzdžiui, Galiaus monografijoje [3]. Jei redukcijos procesai vyksta labiliųjų kompleksų sistemose, anksčiau gautas išraiškas galima modifikuoti, pakeičiant jose laisvų metalo jonų koncentraciją į bendrąją metalo koncentraciją [7].

Ir grįžtamojo, ir negrįžtamojo proceso atveju i_p yra proporcinga \sqrt{v} dydžiui. Jei metalo elektrocheminio nusodinimą kontroliuoja tik difuzija, galioja lygtis

$$\frac{\partial i_p}{\partial \sqrt{v}} = 1.082 nF \sqrt{\frac{nF}{\pi RT}} D c, \quad (4.55)$$

o smailės padėtis nuo potencialo skleidimo greičio nepriklauso. Negrįžtamojo proceso atveju

$$\frac{\partial i_p}{\partial \sqrt{v}} = 0,282 nF \sqrt{\frac{\pi F}{RT}} \alpha n_a D c, \quad (4.56)$$

o smailės potencialas yra logaritminė skleidimo greičio funkcija:

$$\frac{\partial E_p}{\partial \ln v} = \frac{RT}{2\alpha n_a F}. \quad (4.57)$$

Reikia pažymėti, kad (4.56) ir (4.57) lygtyse yra dydis n_α , kuris nusako elektronų, dalyvaujančių krūvio pernašos stadijoje, skaičių. Vis dėlto atrodo, kad šis parametras buvo įvestas gana formaliai, užrašant aktyvacijos energijos priklausomybę nuo elektrodo potencialo, o detaliau nuoseklus kelių elektronų prijungimas nebuvo nagrinėjamas. Tokių procesų teorija yra gana sudėtinga ir sunkiai pritaikoma, analizuojant eksperimentinius duomenis. Kai kurios naudingos informacijos apie juos galima rasti Galiaus monografijoje [3]. Chronovoltamperogramose gali atsirasti du nepriklausomi maksimumai, jai pernašos stadijų potencialai skiriasi daugiau negu $118/n$ mV. Priešingu atveju abu pikai susilieja į vieną platų maksimumą. Vienas pikas yra gaunamas ir tuo atveju, kai antrojo elektrono prijungimas yra lengvesnis. Tada i_p aukštis yra toks pats, kaip ir tiesioginės redukcijos iki galutinės būsenos atveju. Tai turėtų būti būdinga ir daugumai Cu|Cu(II) sistemų, kuriose, kaip yra žinoma, būtent pirmojo elektrono prijungimas kontroliuoja suminio proceso greitį.

4.3. Kinetinės elektrocheminių procesų charakteristikos

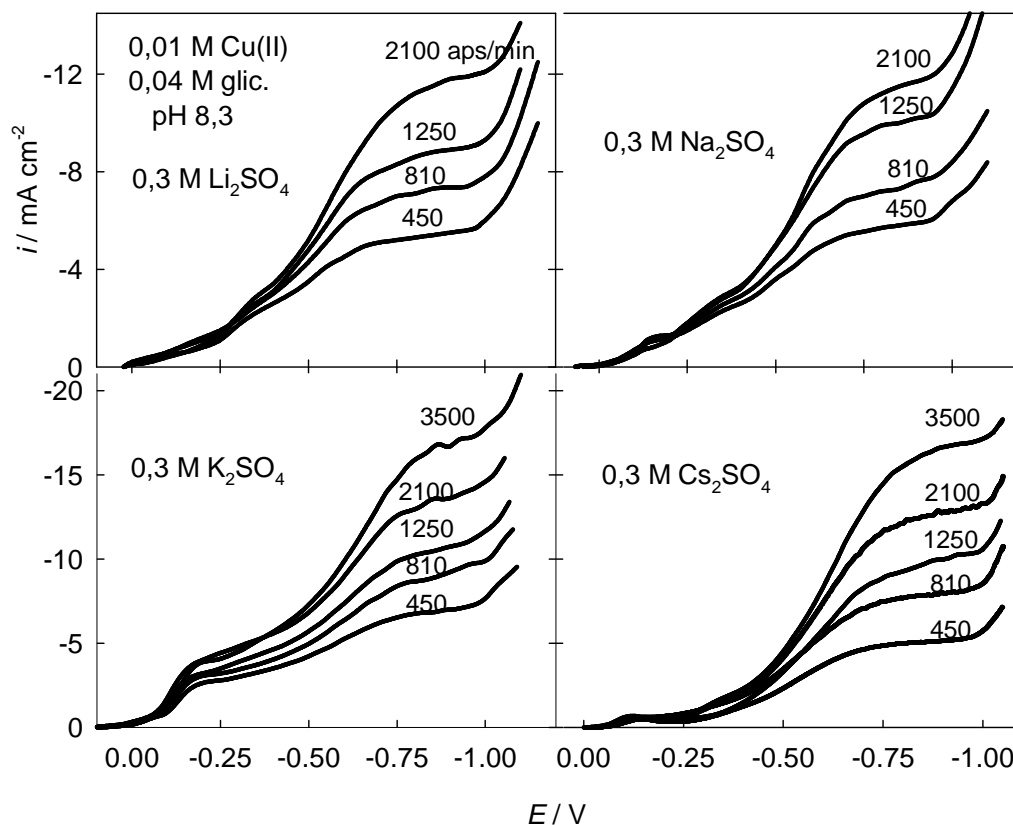
4.3.1. Sistema Cu|Cu(II), glicinas

Kokių nors literatūros duomenų apie stabilus Cu(I) ir glicino (H_2N-CH_2-COOH) kompleksus aptikti nepavyko. Todėl tenka laikyti, kad tarpiniu produktu turėtų būti Cu^+ akva-jonai. Kadangi šioje sistemoje Cu(II) kompleksinimo laipsnis yra gana aukštas ir laisvų Cu^{2+} jonų koncentracija yra žema, tai ir Cu^+ jonų pusiausvyrinė koncentracija turėtų būti žymiai mažesnė, palyginus su $CuSO_4$ tirpalais.

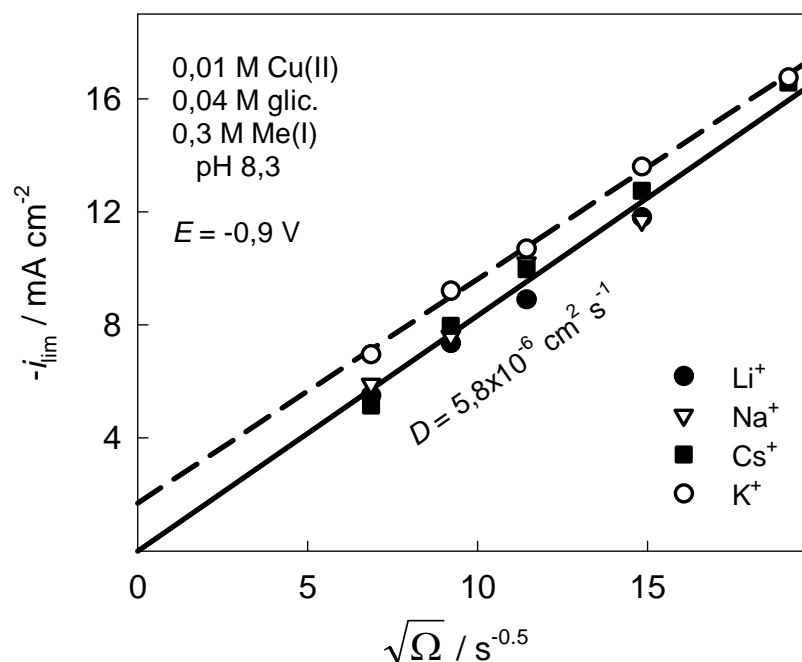
Procesų, vykstančių rūgščioje terpėje (pH 3,5), tyrimai parodė [7], kad Cu(II)-glicino kompleksų redukcijos kinetiniai parametrai ženkliai priklauso nuo foninio elektrolito (šarminio metalo sulfato) prigimties. Sekoje $Li^+ - Na^+ - K^+ - Cs^+$ katodinis krūvio pernašos koeficientas išauga nuo 0,16 iki 0,7, o mainų srovės tankis krenta nuo 0,3 iki 0,06 mA cm⁻². Tai reiškia, kad dvigubajame elektriniame sluoksnyje yra galimos jonų M^+ sąveikos su

elektriškai aktyviu kompleksu (EAK), betarpiškai dalyvaujančiu redukcijos procese. Kadangi analogiškų duomenų, liečiančių mažiau rūgščius tirpalus, mes literatūroje neaptikome, buvo nutarta atlikti papildomus tyrimus su silpnai šarminiais (pH 8,3) Cu(II)-glicino tirpalais.

Cu(II) redukcijos voltamperogramos, gautos tirpaluose su skirtingais foniniais elektrolitais, yra parodytos 4.12 paveiksle. Iš šių duomenų aiškiai matosi, kad katodinės srovės tankis žymiu mastu priklauso nuo priverstinės konvekcijos intensyvumo, t.y. nuo elektrodo ciklinio sukimosi dažnio Ω . Tai reiškia, kad vienu iš pagrindinių faktorių, kontroliuojančių katodinio proceso kinetiką, yra difuzinis masės transportas. Galima teigti, kad ribinės srovės tankis i_{lim} yra difuzinės prigimties (i_d), bet be jokių išlygų tai tinka tik tirpalams su ličio, natrio ar cezio sulfatais, atliekančiais elektrochemiškai inertiško



Pav. 4.12. Cu(II) redukcijos voltamperogramos 0,01 M Cu(II) ir 0,04 M glicino tirpaluose su skirtingais 0,3 M foniniais elektrolitais. Prie kreivių yra nurodyti diskinio elektrodo sukimosi greičiai.



Pav. 4.13. Ribinių srovių tankių priklausomybės nuo kvadratinės šaknies iš elektrodo ciklinio sukimosi greičio 0,01 M Cu(II) ir 0,04 M glicino tirpaluose su skirtingais 0,3 M foniniais elektrolitais.

elektrolito vaidmenį. Šiuo atveju i_{lim} priklausomybės nuo $\sqrt{\Omega}$ gerai aproksimuojasi tiesėmis, einančiomis per koordinatinių pradžių (4.13 pav.). Iš šių duomenų ir Levičiaus lygties

$$i_d = 0,62 nF D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} c_{\text{Cu(II)}}, \quad (4.58)$$

kurioje $c_{\text{Cu(II)}}$ yra bendroji Cu(II) koncentracija, yra gaunamas visiškai priimtinas vidutinis difuzijos koeficientas: $D = 5,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Tačiau analogiški duomenys, gauti tirpalams su foniniu K_2SO_4 , yra pakelti maždaug per $1,7 \text{ mA cm}^{-2}$. Atitinkamų voltamperogramų (pav. 4.12) peržiūra parodo, kad žemų poliarizacijų srityje jos turi tam tikrą priešbangę. Jos užuomazgas galima išžiūrėti ir tirpalų su Cs_2SO_4 voltamperogramose, tačiau šiuo atveju priešbangės yra gerokai žemesnės. Tokių reiškinių priežastis mes aptarsime žemiau.

Pagal [36] gliciną sutrumpintai galima žymėti formule LH, parodančia, kad šis ligandas yra silpna rūgštis, galinti generuoti aktyviają ligando formą L^- .

Pastaroji sudaro dviejų rūšių kompleksus: CuL^+ ir CuL_2 . Priklausomai nuo pH dydžio gali egzistuoti 3 laisvo ligando formos: L^- , LH ir LH_2^+ . Tirpalų sudėtį galima apskaičiuoti, naudojant materialaus balanso lygtis [7], kurios Cu(II)-glicino sistemos atveju turi tokius pavidalus:

$$c_{\text{Cu(II)}} = [\text{Cu}^{2+}] \left(1 + \sum_{p=1}^2 \beta_p [\text{L}^-]^p \right), \quad (4.59)$$

$$c_{\text{lig}} = [\text{Cu}^{2+}] \sum_{p=1}^2 p \beta_p [\text{L}^-]^p + [\text{L}^-] \left(1 + \sum_{q=1}^2 \beta_q^{\text{H}} [\text{H}^+]^q \right). \quad (4.60)$$

Dvi pastarąsias lygtis taip pat galima panaudoti, įvertinant komponentių susiskirstymą prie elektrodo paviršiaus. Tada bendroji paviršinė metalo koncentracija priklauso nuo i :

$$c_{\text{Cu(II),s}} = c_{\text{Cu(II),b}} (1 - i / i_d). \quad (4.61)$$

Elektrolizės metu dėl pusiausvyrų poslinkio pakinta prieelektrodinio sluoksnio pH ir tampa nežinomu dydžiu, todėl jo apskaičiavimui reikia panaudoti papildomą lygtį

$$c_{\text{HB}} = [\text{H}^+] + [\text{L}^-] \sum_{q=1}^2 q \beta_q^{\text{H}} [\text{H}^+]^q - [\text{OH}^-], \quad (4.62)$$

kuri atspindi protonų donorų ir akceptorių balansą [7].

Kiekybinė voltamperometrinių duomenų analizė yra grindžiama tokiais teiginiais. Pagal [7, 51] monoligandiniai Cu(II) kompleksai CuL^+ yra elektriškai aktyvios dalelės, kurios betarpiškai dalyvauja stadijiniame krūvio pernašos procese. Kai $i_{01} \ll i_{02}$, kinetinė lygtis (4.54) įgyja tokį pavidalą :

$$i = 2i_{01} \left\{ \exp\left(\frac{(2 - \alpha_{c1})F}{RT} \eta\right) \frac{[\text{CuL}^+]_s}{[\text{CuL}^+]_b} \exp\left(-\frac{\alpha_{c1}F}{RT} \eta\right) \right\}. \quad (4.63)$$

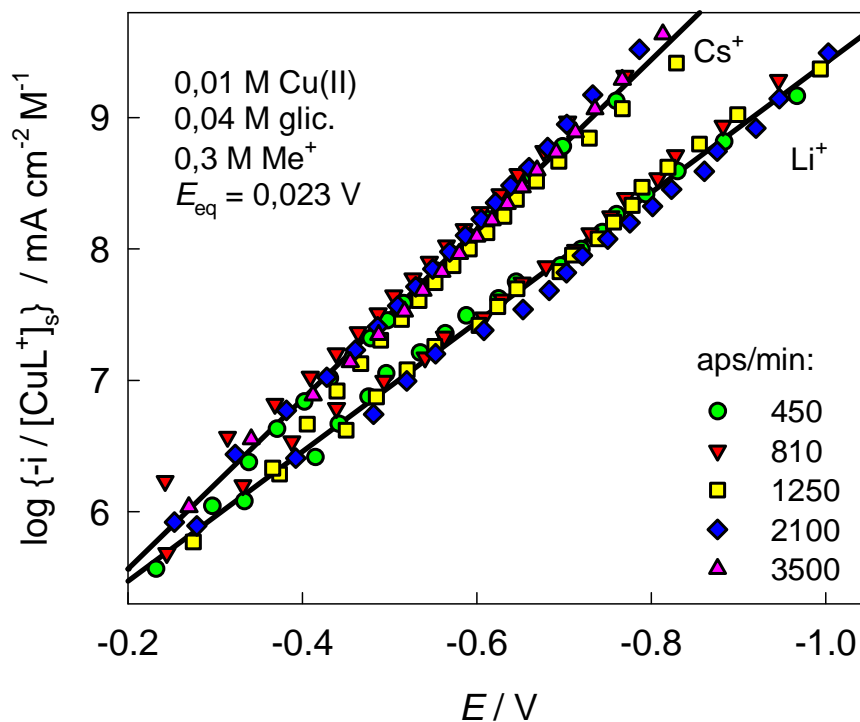
Tada pakankamai aukštų katodinių viršįtampių η srityje galioja lygtis

$$\log \frac{|i|}{[\text{CuL}^+]_s} = \log 2i_{01} - \log [\text{CuL}^+]_b - \frac{\alpha_{c1}F}{2.303RT} \eta. \quad (4.64)$$

Iš šios lygties matyti, kad tiesines $\log i$ nuo η charakteristikas galima gauti tik tada, kai katodinė srovė bus padalinta iš EAK paviršinės koncentracijos. Tokie

grafikai yra vadinami normuotomis Tafelio priklausomybėmis (NTP).

Eksperimentinės voltamperogramos buvo transformuotos į NTP, panaudojant apskaičiuotas $[\text{CuL}^+]_s$ vertes, kaip i funkcijas. Pirmiausia buvo sprendžiama lygčių (4.59) ir (4.60) sistema, laikant, kad $i = 0$, o koncentracijos yra tūrinės. Apskaičiuavus tirpalo sudėtį, buvo nustatyta protonų donorų ir akceptorų koncentracija c_{HB} , kuri toliau buvo naudojama kaip konstanta, sprendžiant (4.59)-(4.62) lygčių sistemą. Šiame etape buvo nustatomos paviršinės komponentų koncentracijos, įskaitant ir paviršinio pH reikšmę. Atliekant skaičiavimus, buvo panaudoti tokie β dydžiai [36, 51]: $\log \beta_1 = 8,46$, $\log \beta_2 = 15,3$, $\log \beta_1^{\text{H}} = 9,68$, $\log \beta_2^{\text{H}} = 12,05$. Gauti rezultatai parodė, kad eksperimentinius duomenis, transformuotus į NTP, kai elektrodo sukimosi greičiai yra skirtingi, galima aproksimuoti viena bendra tiese plačiame viršįtampių intervale (4.14 pav.). Kinetiniai parametrai buvo nustatyti, remiantis



Pav. 4.14. NTP, gautos iš 4.12 paveikslo duomenų, kai foniniu elektrolitu naudoti ličio (apatinis masyvas) ir cezio (viršutinis masyvas) sulfatai. Nurodyti mainų srovės tankiai yra gauti, ekstrapoliuojant NTP į pusiausvyrinį potencialą $E_{\text{eq}} = 0,023 \text{ V}$.

(4.64) lygtimi. Iš NTP nuolinkio (krypties koeficiento) buvo gautos α_{c1} vertės, o iš ordinatės, ekstrapoliuotos į pusiausvyrinį potencialą – i_{01} dydžiai. Šio darbo ir literatūros duomenys yra surašyti 4.3 lentelėje.

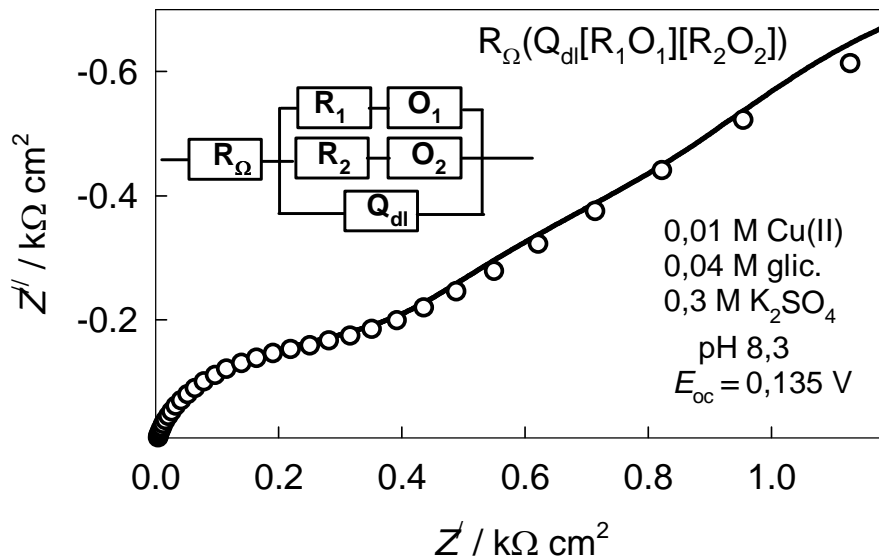
4.3. Lentelė. *Krūvio pernašos proceso $CuL^+ + e \rightarrow CuL$ kinetiniai parametrai. Tirpalo sudėtis (M): Cu(II) - 0,01, glicinas - 0,04, šarminio metalo sulfatas – 0,3. pH 8,3.*

Foninis elektrolitas	$i_{01} / \text{mA cm}^{-2}$		α_{c1}	
	pH 3,5 [7]	pH 8,3	pH 3,5 [7]	pH 8,3
Li ₂ SO ₄	0,3	0,021	0,16	0,29
Na ₂ SO ₄		0,020		0,27
K ₂ SO ₄	0,18		0,25	
Cs ₂ SO ₄	0,06	0,013	0,70	0,37

Kadangi tirpalų su K₂SO₄ voltamperogramos turėjo gana ryškia priešbangę, eksperimentinių duomenų transformacijos į NTP buvo atsisakyta. Siekiant gauti papildomos informacijos apie šią sistemą, buvo nutarta pasitelkti elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) metodą.

Pagal [124], kai Cu²⁺ akva-jonų tirpaluose ant idealiai lygaus elektrodo vyksta stadijinė krūvio pernašos reakcija, ekvivalentinė grandinė susideda iš dviejų lygiagrečių Faradėjaus subgrandinių. Kiekviena iš jų yra sudaryta iš nuosekliai sujungtų elementų: krūvio pernašos R ir Varburgo impedanso W. Tokią elementų kombinaciją šuntuoja dvi dvigubojo sluoksnio talpa C_{dl} ir po to prie jos yra nuosekliai prijungiami tirpalo ominė varža R_Ω [124]. Pagal Boukamp'o pasiūlytą žymėjimą [118] tokios ekvivalentinės grandinės kodas yra R_Ω(C_{dl}[R₁W₁][R₂W₂]). Čia nuosekliai sujungti elementai yra patalpinti į laužtinius skliaustus, o sujungti lygiagrečiai – į riestinius. Šios grandinės Naikvisto grafikas (menamosios impedanso komponentės Z'' priklausomybė

nuo realiosios Z') yra sudarytas iš dviejų charakteringų dalių: apskritimo lanko, kurio centras yra žemiau abscisės (aukštų dažnių sritis) ir tiesės su nuoliniu, lygiu 1 (žemų dažnių sritis). Kadangi eksperimentiniai duomenys turi tokius požymius (4.15 pav.), minėtos grandinės struktūrą galima panaudoti kaip bazę kiekybiniam eksperimentinių impedanso spektrų aprašymui.



Pav. 4.15. Nurodytos sudėties tirpalo Naikvisto grafikai, gauti atviros grandinės sąlygomis, kai elektrodo potencialas $E_{oc} = 0.135$ V. Eksperimentiniai duomenys (taškai) yra palyginti su duotos ekvivalentinės grandinės impedansu (ištininės linijos).

Atlikta analizė parodė, kad šios grandinės elementus reikia šiek tiek modifikuoti. Pirmiausia reikia atsižvelgti į tai, kad elektrodo paviršius nėra idealiai vienalytis, todėl dvigubojo elektrinio sluoksnio talpą reikia pakeisti pastoviosios fazės elementu (PFE) Q_{dl} . Jo kompleksinis laidumas (admitansas) yra lygus [125]:

$$Y = Y_0 (j\omega)^n. \tag{4.65}$$

Čia ω yra ciklinis dažnis, lygus $2\pi f$, menamasis vienetas $j = \sqrt{-1}$, o laipsnio rodiklis n nusako PFE prigimtį. Kai n yra lygus 0, 0,5 1 ar -1, PFE transformuojasi atitinkamai į ominę varžą, Warburgo impedansą, elektrinę talpą ar induktyvumą [125].

Antra, analizė parodė, kad pusiau begalinės difuzijos įvaizdis, kurį modeliuoja elementas **W**, nėra pats optimaliausias. Geresni rezultatai yra gaunami, kai difuzijos sluoksnis yra modeliuojamas pagal Nernstą. Šiuo atveju yra laikoma, kad difuzija vyksta baigtiniame l storio sluoksnyje. Koncentracijos gradientas susidaro srityje, kai atstumas nuo elektrodo paviršiaus $x \leq l$, o už jos ribų visos koncentracijos yra pastovios ir lygios tūrinėms. Tokie įvaizdžiai buvo naudojami ne tik sukamojo elektrodo teorijoje, bet ir modeliuojant kai kuriuos korozijos atvejus, susijusius su deguonies transportu oksidų sluoksniuose. Apribotos difuzijos elektrines savybes modeliuoja elementas **O** [125], kurio impedansas

$$Z_o = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}} l\right) (1-j). \quad (4.66)$$

Čia σ yra gerai žinoma Varburgo konstanta, kurią galima gauti ir iš (4.66) lygties, kai $l \rightarrow \infty$. Boukampas [118] duoda ir kitą šio elemento admitanso išraišką

$$Y = Y_0 \sqrt{j\omega} \coth(B\sqrt{j\omega}). \quad (4.67)$$

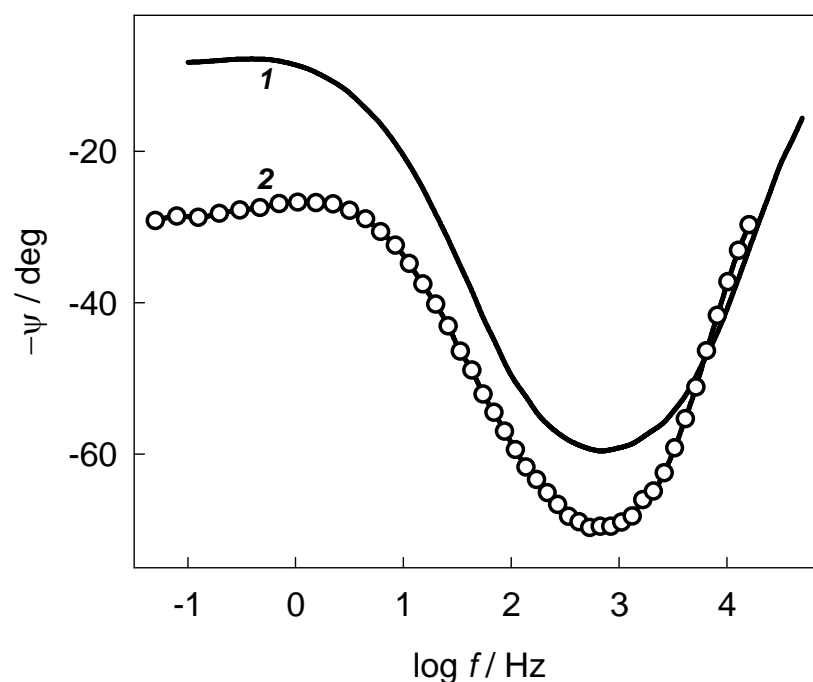
Iš (4.66) ir (4.67) lygčių palyginimo seka, kad $Y_0 = 1 / \sigma$ and $B = l / \sqrt{D}$.

Taigi modifikuota ekvivalentinė grandinė transformuojasi į $\mathbf{R}_\Omega(\mathbf{Q}_{dl}[\mathbf{R}_1\mathbf{O}_1] [\mathbf{R}_2\mathbf{O}_2])$. Jos impedansas gerai sutampa su eksperimentiniais duomenimis (4.15 pav.), kai $R_\Omega = 1,96 \Omega \text{ cm}^2$, $R_1 = 502 \Omega \text{ cm}^2$, $R_2 = 203 \Omega \text{ cm}^2$. Likusieji parametrai yra tokie: $Y_0 = 2,6 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$ and $n = 0,909$ (elementas \mathbf{Q}_{dl}), $Y_0 = 1,2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{0,5}$, $B = 3,73 \text{ s}^{0,5}$ (elementas \mathbf{O}_1), ir $Y_0 = 2,1 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{0,5}$, $B = 1,21 \text{ s}^{0,5}$ (elementas \mathbf{O}_2).

Jei analizuodami parametro B vertes panaudosime aukščiau nustatytą efektyvųjį Cu(II) difuzijos koeficientą, gausime, kad difuzija turi vykti 30-50 μm storio sluoksnyje. Vargu ar galima tokį dydį priskirti Nernsto tipo sluoksniui, susidarančiame tirpale prie elektrodo paviršiaus natūraliosios konvekcijos sąlygomis; pastarasis turėtų būti bent 5 kartus storesnis. Tačiau sistemoje yra galimas ir kitas procesas, susijęs su jonų transportu oksidų

sluoksniuose, kuriuose D vertė yra 2-3 eilėms žemesnė ir difuzijos sluoksnio storis turėtų būti atitinkamai plonesnis. Todėl galima padaryti prielaidą, kad nustatytas B vertes sąlygoja abiejų tipų difuzija. Tačiau bandymai įvesti į ekvivalentinę grandinę papildomus elementus, modeliuojančius oksidų sluoksnius, nebuvo sėkmingi, nes sudėtingų grandinių impedansas dėl pernelyg didelio elementų skaičiaus prarasdavo vienareikšmiškumą. Todėl iš gautų eksperimentinių duomenų negalima padaryti kokių nors tikslesnių išvadų. Pažymėsime, kad panašios B reikšmės, lygios $3,37 \text{ s}^{0.5}$, buvo gautos Cu(II) acetatų tirpaluose [126]. Be to panaši ekvivalentinė schema $\mathbf{R}_\Omega(\mathbf{Q}_{dl}\mathbf{R}_1[\mathbf{R}_2\mathbf{O}_2])$ buvo pritaikyta 0,01 M CuSO₄ tirpalams (pH 5) ir rasta, kad $B = 3,53 \text{ s}^{0.5}$. Šiuo atveju taip pat susidaro stabilūs Cu₂O oksidų sluoksniai.

Tiriamosios sistemos impedansas yra beveik 100 kartų didesnis negu rūgščiuose Cu(II) tirpaluose, tačiau elektrinės fazės $\psi = \arctan(Z''/Z')$ spektrai yra panašios formos (4.16 pav.). Tai rodo, kad cheminės reakcijos, vykstančios



Pav. 4.16. Elektrinės fazės spektrai rūgščiame 0,01 M Cu(II) tirpale su 0,6 M H₂SO₄ (kreivė 1) ir Cu(II)-glicino sistemoje (kreivė 2). Eksperimentiniai duomenys (taškai) yra palyginti su apskaičiuotu aukščiau duotos ekvivalentinės grandinės spektru (ištisinė linija).

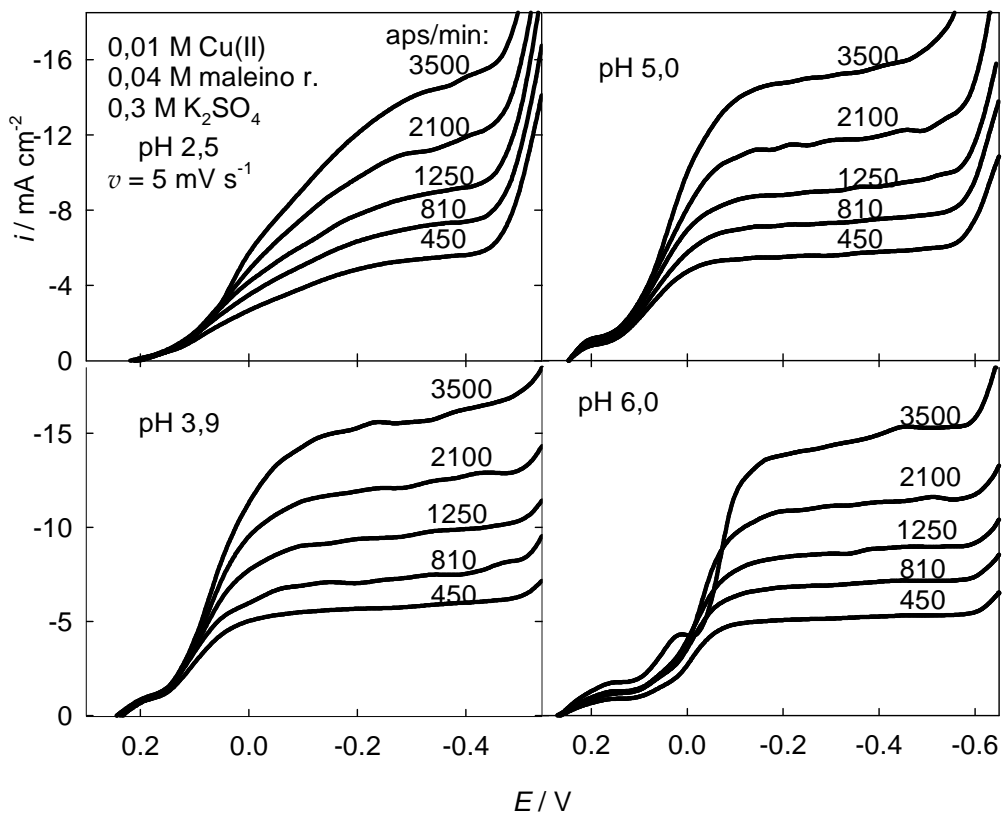
prieš krūvio pernašą, bei silpna paviršiaus oksidacija iš esmės nepakeičia suminės elektrocheminės reakcijos. Taigi, Cu(II)-glicino kompleksus reikia laikyti gana labiliais junginiais. Šią išvadą patvirtina ir procesų $\text{CuL}_{n-1}^{3-n} + \text{L}^- \rightarrow \text{CuL}_n^{2-n}$ greičio konstantos, kurios yra lygios 4×10^9 ($n = 1$) ir 4×10^8 ($n = 2$) $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ [40].

Grįžtant prie voltamperometrinių duomenų, galima padaryti išvadą, kad Cu(II)-glicino kompleksų redukciją silpnai šarminėse terpėse galima kiekybiškai aprašyti formaliosios elektrocheminės kinetikos lygtimis, priimant kad tarpinio produkto difuzija į tirpalo tūrį yra neįreiki. Paviršinių oksidų susidarymas dauguma atveju nėra intensyvus, išskyrus tirpalus su foniniu K_2SO_4 . Pastarojo efekto priežastys kol kas nėra aiškios. Reikia paminėti, kad šiuose tirpaluose gali susiformuoti ir storesni Cu_2O sluoksniai, kuriems redukuojantis katodinėse voltamperogramose atsiranda charakteringi srovės minimumai [51]. Tada krūvio pernašos mechanizmas ir jos kinetiniai parametrai žymiai priklauso nuo to, kokiu mastu yra oksiduotas vario paviršius.

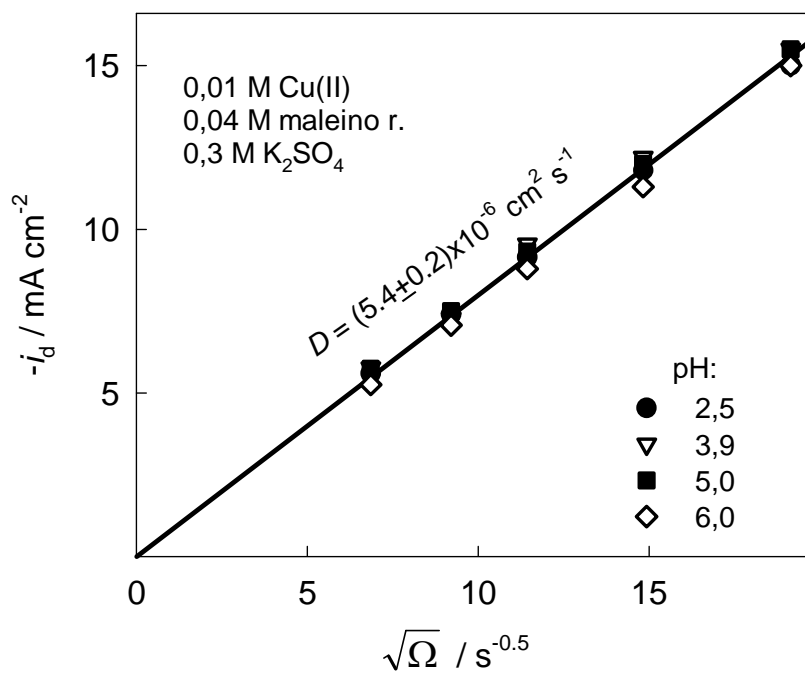
4.3.2. Sistema Cu/Cu(II), maleino rūgštis

Cu(II) redukcijos voltamperogramos tirpaluose su maleino rūgštimi yra panašios į glicino sistemos kreives. Katodinės srovės tankis taip pat žymiu mastu priklauso nuo priverstinės konvekcijos intensyvumo, o vienu iš pagrindinių faktorių, kontroliuojančių katodinio proceso kinetiką, išlieka difuzinis masės transportas. Didinant pH, tirpalų užkompleksinimo laipsnis auga, kartu išauga ir katodinė poliarizacija (4.17 pav.).

Atkreiptinas dėmesys į tai, kad mažėjant tirpalų rūgštingumui žemų poliarizacijų srityje išryškėja nedidelis priešbangis. Tačiau ne taip, kaip glicino kompleksų tirpaluose su K_2SO_4 foniniu elektrolitu (žiūr. 4.12 ir 4.13 pav.), priešbangis nepakelia ribinės srovės. Pastaroji praktiškai nepriklauso nuo pH ir jai galioja Levičiaus lygtis (4.18 pav.). Apskaičiuotas pagal (4.58) išraišką efektyvusis difuzijos koeficientas D yra lygus $5,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

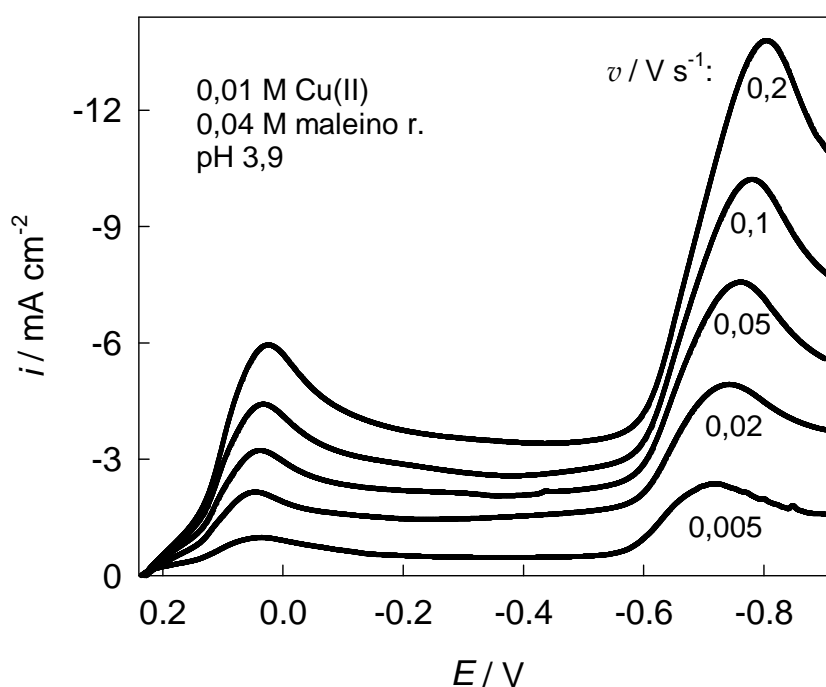


Pav. 4.17. Cu(II) redukcijos voltamperogramos 0,01 M Cu(II) ir 0,04 M maleino rūgšties tirpaluose, esant įvairiems pH ir SDE sukimosi greičiams.



Pav. 4.18. Ribinių srovių priklausomybės nuo kvadratinės šaknies iš SDE ciklinio sukimosi greičio (pagal pav. 4.17 duomenis).

Pasižiūrėkime dabar, kaip atrodo nestacionarios voltamperinės charakteristikos, gautos tiesinio potencialo skleidimo metodu. Silpnai rūgščioje terpėje (4.19 pav.) jos turi du maksimumus. Pirmoji smailė yra mažesnių viršįtampių srityje su koordinatėmis (E_{p1} , i_{p1}). Antroji (E_{p2} , i_{p2}), kuri yra gerokai aukštesnė, yra aptinkama toje potencialų srityje, kurioje skiriasi vandenilis. Pastarosios srities pradžia gerai matosi stacionariose voltamperogramose (4.17 pav.): kai elektrodo potencialas pasiekia -0,5 – -0,6 V, srovės tankis pradeda staigiai augti.

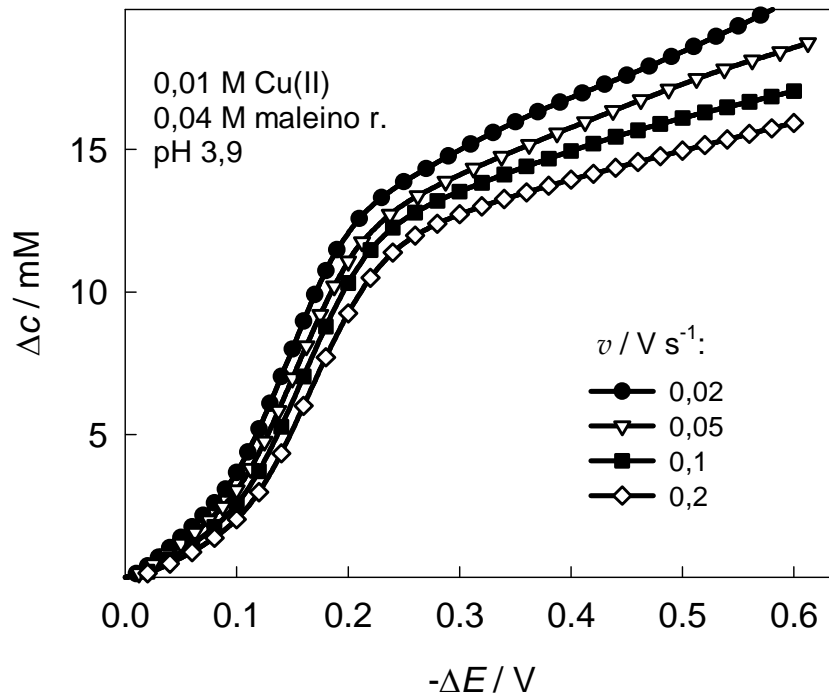


Pav. 4.19. Cu(II) redukcijos voltamperogramos 0,01 M Cu(II) ir 0,04 M maleino rūgšties tirpaluose (pH 3,9), esant įvairiems potencialo skleidimo greičiams, nurodytiems prie atitinkamų kreivių.

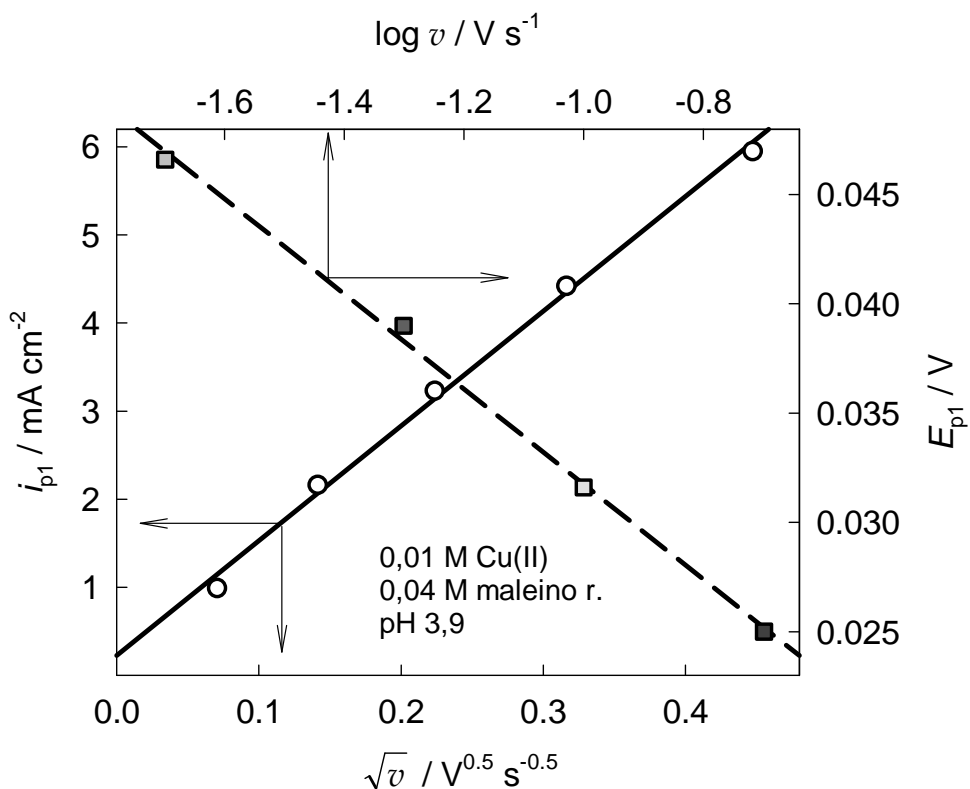
Informacija apie tai, kaip pakinta paviršinė Cu(II) koncentracija, vykstant katodiniam procesui, yra naudinga tolimesnei analizei. Tuo atveju, kai tiriamajame tirpale jokių Cu(I) junginių nėra, minėtą pokytį (Δc) galima apskaičiuoti iš eksperimentinių 4.19 pav. duomenų, transformuotų į srovės tankio priklausomybes nuo laiko, pagal modifikuotą (4.51) lygtį:

$$\Delta c = -\frac{1}{nF\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{i(t-u)}{\sqrt{u}} \psi(u) du. \quad (4.51a)$$

Jei reali sistema tenkina aukščiau pristatyto teorinio modelio reikalavimus, tokia eksperimentinių duomenų transformacija duoda kreivę, kuri primena stacionariąją voltamperogramą: $\Delta c - t$ (arba $\Delta c - \eta$) priklausomybė turi plato, kurios aukštis atitinka bendrą metalo koncentraciją tirpalo tūryje. Tokie rezultatai buvo gauti, pavyzdžiui, tiriant Cu(II) redukciją tirpaluose su glikolio rūgštimi [33]. Šiuo atveju rezultatai yra kiek kitokie (4.20 pav.). Nors, didėjant viršįtampiui, paviršinės koncentracijos pokyčiai silpnėja, tačiau nėra ryškaus artėjimo prie ribos, kuri, be to, yra didesnė už Cu(II) tūrinę koncentraciją, lygia 10 mM. Tačiau paviršinės koncentracijos pokytis negali būti didesnis už pastarąjį dydį. Šio prieštaravimo galima būtų išvengti, atitinkamai (1,5 – 2 kartus) pakėlus difuzijos koeficiento vertę, tačiau kiekvienam skleidimo greičiui tektų priskirti kitokį D .



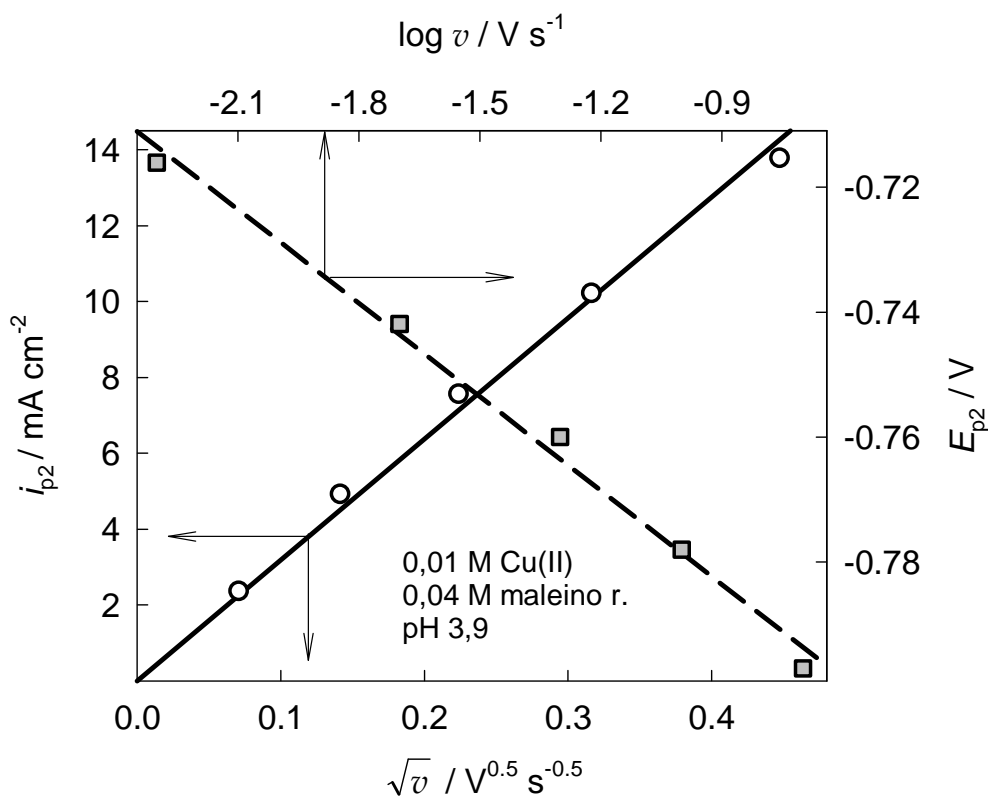
Pav. 4.20. Cu(II) koncentracijų pokyčiai elektrodo paviršiuje, apskaičiuoti pagal (4.51a) lygtį, kai $D = 5,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.



Pav. 4.21. Pirmosios voltamperometrines smailės (pav. 4.19) charakteristikos. Rodyklėmis nurodytos atitinkamos koordinatų ašys.

Dabar panagrinėsime pirmojo voltamperometrinio maksimumo charakteristikas. Jos yra parodytos 4.21 paveiksle, kurio koordinatės buvo parinktos, atsižvelgiant į (4.56) ir (4.57) lygčių pavidalą. Iš tikrųjų, parinktoje koordinatėse eksperimentinius duomenis galima aproksimuoti tiesėmis, tačiau i_{p1} priklausomybė nuo \sqrt{v} neina per koordinatų pradžią ir atkerta ant ordinatės apie $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Iš šios priklausomybės nuolinkio ir (4.56) lygties gauname, kad $\alpha n_{\alpha} = 0,84$, jei $D = 5,4 \times 10^{-6}$ ir $c = 0,01 \text{ M}$. Antra vertus, iš $E_{p1} - \log v$ tiesės nuolinkio ir (4.57) lygties seka, kad $\alpha n_{\alpha} = 1,3$. Taigi, dvi lygtys, išvestos vienam ir tam pačiam modeliui, duoda prieštarigus rezultatus.

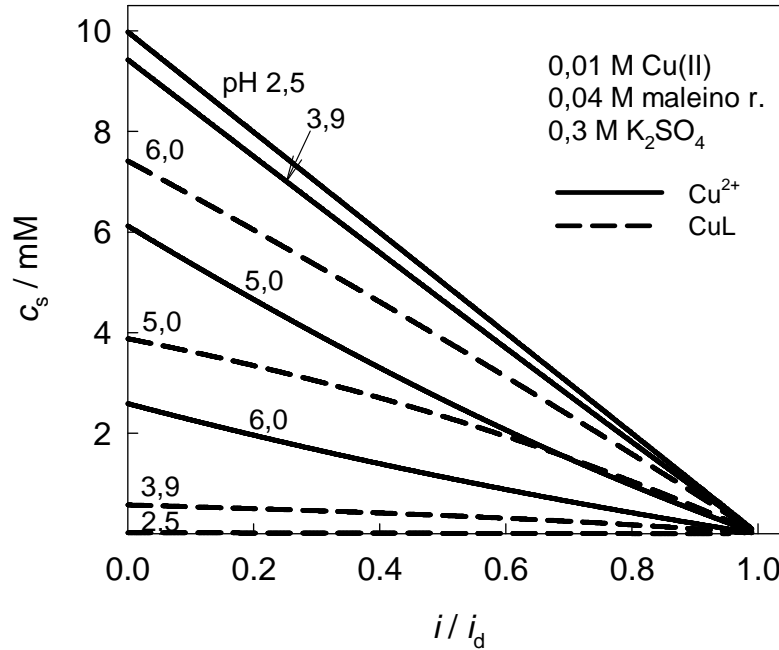
Palyginimui tuo pačiu metodu paanalizuosime antrąjį voltamperometrinių maksimumą, kurio koordinatės pateiktos 4.22 paveiksle. Iš $E_{p2} - \log v$ tiesės nuolinkio gauname, kad $\alpha n_{\alpha} = 0,58$. Tirpalo sudėties apskaičiavimai rodo, kad protonų donorų ir akceptorių koncentracija ($[H^+] + [LH] + 2 [LH_2] - [OH^-]$)



Pav. 4.22. Antr̄osios voltamperometrin̄s smail̄s (pav. 4.19) charakteristikos. Rodykl̄mis nurodytos atitinkamos koordinaciū ašys.

siekia 39,5 mM. Įstačius šiuos du dydžius ir $n = 1$ į (4.56) lygtį, gauname, kad $D = 1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Turint omeny, kad šioje potencialų zonoje skiriasi vandenilis, gautoji efektyviojo difuzijos koeficiento vertė yra visiškai priimtina.

Stacionariųjų voltamperinių charakteristikų analizei taikysime tą patį metodą, kuris buvo panaudotas aukščiau, nagrinėjant elektrocheminius procesus Cu(II)-glicino sistemoje. Norint gauti normuotas Tafelio priklausomybes (NTP), reikia nustatyti kompleksų paviršines koncentracijas, tekant srovei. Vėl naudosimės (4.59)-(4.62) lygtimis, turėdami omeny, kad maleino rūgšties sistemoje parametras p yra 0 arba 1. Cu(II) kompleksų susiskirstymas elektrodo paviršiuje yra parodytas 4.23 paveiksle. Kai tirpalų pH neviršija 5, juose vyrauja Cu^{2+} akva-jonai. Paviršinių koncentracijų priklausomybės nuo normuoto srovės tankio gerai aproksimuojasi antrojo laipsnio polinomais,

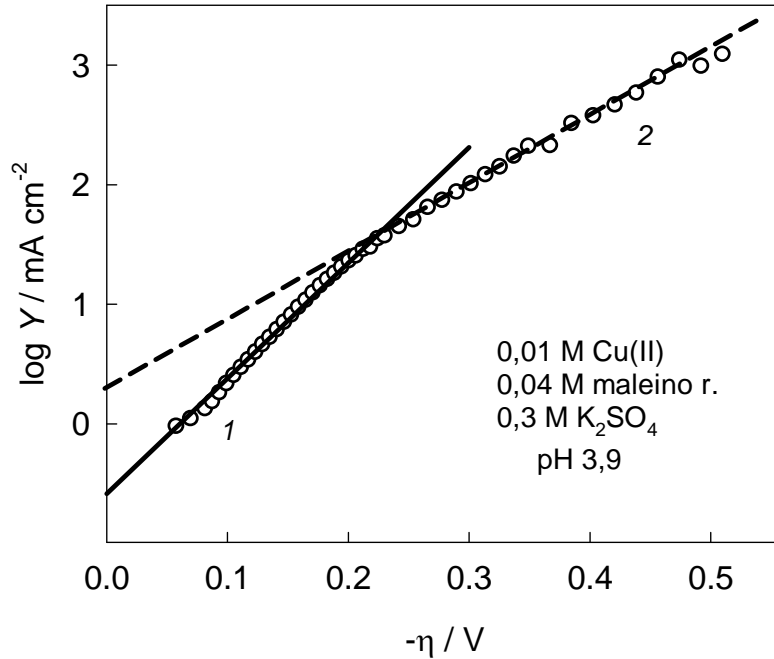


Pav. 4.23. Paviršinių koncentracijų priklausomybės nuo normuoto srovės tankio.

kuriuos patogiu naudoti, analizuojant eksperimentinius duomenis. Sudarydami NTP, mes šiek tiek pakeitėme (4.64) lygties formą, perkeldami tūrinę EAK koncentraciją į kairiąją jos pusę. Šiuo atveju mainų srovės tankiai yra gaunami tiesiogiai iš ekstrapoliuotų $i \rightarrow 0$ verčių. Taigi, žemiau mes naudojame srovės tankį, normuotą pagal paviršinės ir tūrinės EAK koncentracijos santykį,

$$Y \equiv \frac{-i}{[\text{Cu}^{2+}]_s / [\text{Cu}^{2+}]_b}.$$

Iš pavyzdžio, pateikto 4.24 paveiksle, matyti, kad $\log Y$ priklausomybės nuo η nepasiseka aproksimuoti viena tiese. Feteris, išnagrinėjęs stadijinį krūvio pernašos mechanizmą, nustatė [2], kad tam tikrais atvejais Tafelio priklausomybėse gali atsirasti 2 tiesinės dalys su skirtingais krypties koeficientais. Kiekviena iš jų yra susijusi su atskirų stadijų kinetiniais parametrais. Dvi tiesines NTP dalis galima išskirti ir čia nagrinėjamos sistemos atveju. Žemesnių viršįtampių zonoje iš pirmos tiesinės atkarpos gaunami tokie parametrai: $i_{01} = 0,13 \text{ mA cm}^{-2}$, $\alpha_{c1} = 0,56$. Ekstrapoliacija iš aukštesnių katodinių poliarizacijų

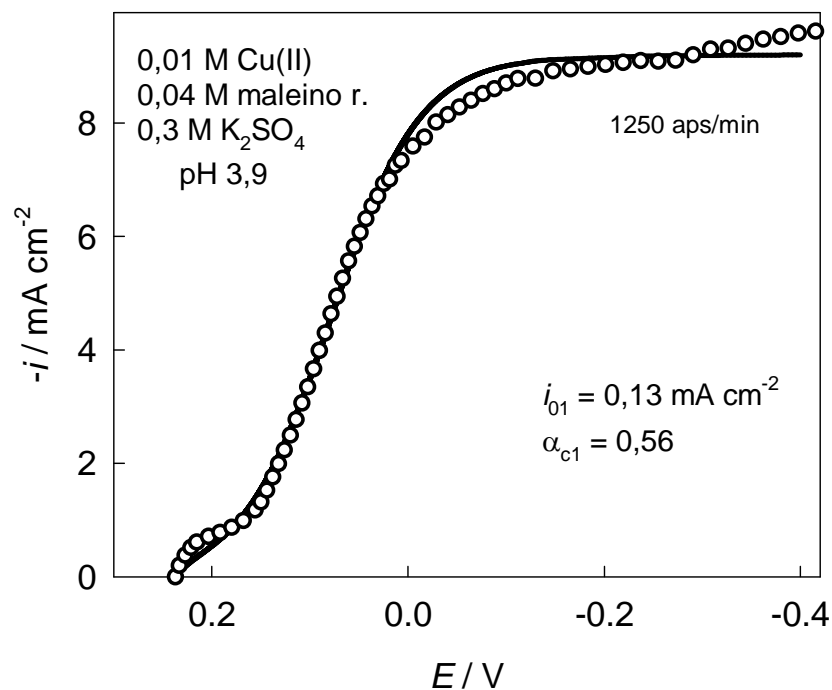


Pav. 4.24. Normuotos Tafelio priklausomybės, gautos silpnai rūgščioje terpėje, pavyzdys.

(antroji NTP dalis) duoda ~10 kartų aukštesnę i_0 vertę. Vis dėlto nėra aišku, ar taip gautą dydį galima priskirti antrojo elektrono prijungimui. Pagal Feterį [2], tuo atveju, kai $i_{02} \gg i_{01}$, NTP lūžis turi atsirasti ne katodinėje, o anodinėje srityje.

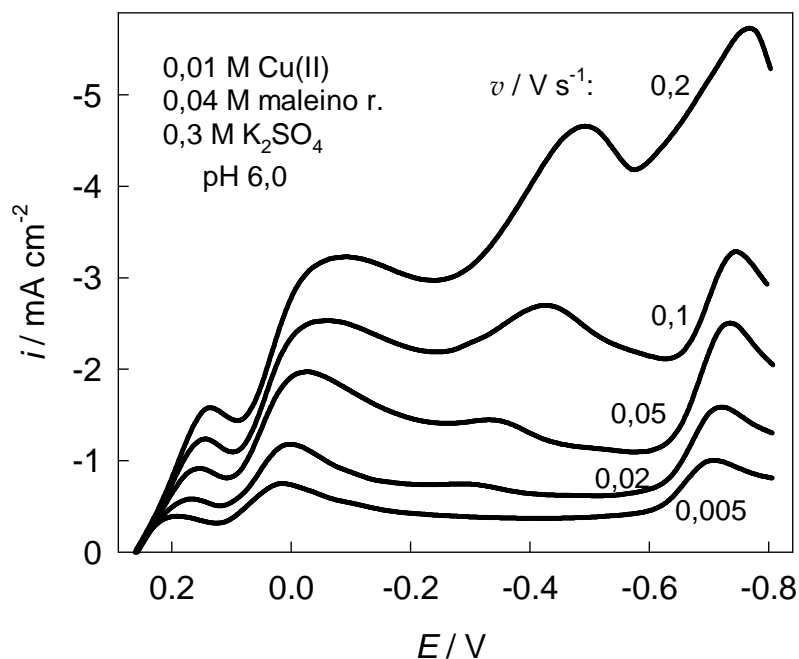
Nustatytus kinetinius parametrus i_{01} ir α_{c1} mes panaudojome, apskaičiuodami visą poliarizacinę kreivę pagal (4.54) lygtį. Analizė parodė, kad i_{02} ir α_{c2} vertės neturi didesnės įtakos voltamperogramai, jei yra išlaikoma sąlyga: $i_{02} \gg i_{01}$. 4.25 paveiksle yra parodytas tipiškas atliktų skaičiavimų rezultatas. Yra dvi sritys, kuriose eksperimentas nukrypsta nuo teorijos: priešbangis voltamperogramos pradžioje ir sulėtintas išėjimas į ribinės srovės plato. Voltamperometriniai matavimai maleino rūgšties tirpaluose be Cu(II) parodė, kad rūgščiuose tirpaluose (pH 2,6) katodinių poliarizacijų srityje iki ~ - 0,4 V foninė srovė yra nežymi ir neviršija 0,1 mA cm⁻². Augant pH, vandenilio skyrimosi potencialas neigiamėja ir tirpaluose, kurių pH 4,4 ir 6,0 pasiekia atitinkamai -0,5 ir -0,55 V. Taigi ligando tirpalai gana plačiame potencialų intervale yra elektrochemiškai inertiški. Tenka padaryti prielaidą, kad

priešbangio procese dalyvauja komponentės, kurių nebuvo pagamintame Cu(II) tirpale. Tolimesni tyrimai parodė (žiūr. sekantį skyrelį), kad vario elektrodo sąveikos su tirpalu metu susidaro tarpinio oksidacijos laipsnio Cu(I) junginiai. Ypač intensyviai šis procesas vyksta silpnai rūgščioje terpėje.

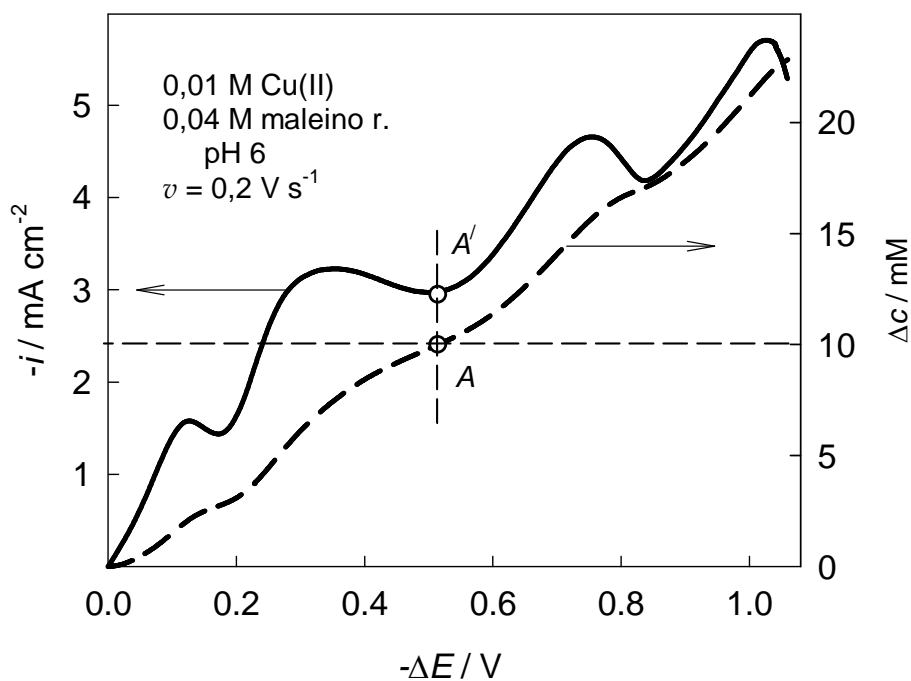


Pav. 4.25. Eksperimentinės voltamperogramos (taškai) palyginimas su teorine (išštinė linija), apskaičiuota, naudojant nurodytus kinetinius parametrus.

Iš 4.17 paveikslo duomenų seka, kad, mažėjant tirpalų rūgštingumui, išauga ir Cu(II) redukcijos poliarizacija, bet stacionariųjų voltamperinių charakteristikų pobūdis iš esmės nepasikeičia (pav. 4.17). Tačiau to negalima pasakyti apie nestacionarias voltamperogramas (plg. 4.19 ir 4.26 paveikslus). Tiesinio potencialo skleidimo kreivės, gautos neutraliuose Cu(II) maleatų tirpaluose, turi net keturis maksimumus, kurie pilnai išryškėja, didinant potencialo skleidimo greitį. Norint nustatyti jų prigimtį, pirmiausia reikia įvertinti paviršinių koncentracijų pokyčius. Tokios analizės pavyzdys yra parodytas 4.27 paveiksle. Transformavus eksperimentinius duomenis pagal (4.51a) lygtį, kai $n = 2$ ir $D = 5,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, buvo gauti rezultatai, atvaizduoti raudona kreive. Paviršinės koncentracijos pokytis, lygus tūrinei Cu(II) koncen-



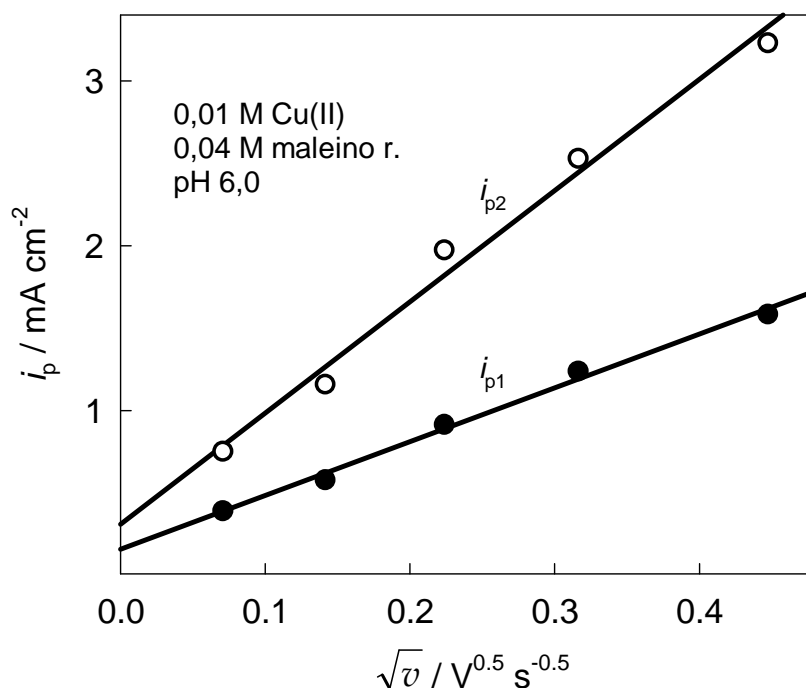
Pav. 4.26. Cu(II) redukcijos voltamperogramos 0,01 M Cu(II) ir 0,04 M maleino rūgšties tirpaluose (pH 6), esant įvairiems potencialo skleidimo greičiams, nurodytiems prie atitinkamų kreivių.



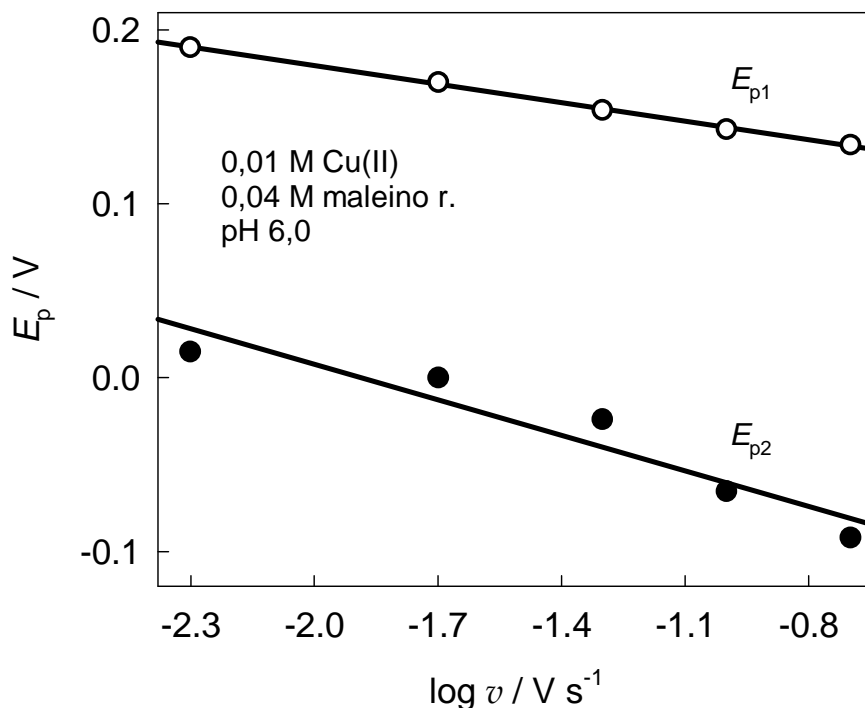
Pav. 4.27. Cu(II) redukcijos voltamperogramos (ištininė kreivė, ordinatė kairėje) ir Cu(II) paviršinės koncentracijos pokyčio (punktyrinė kreivė, ordinatė dešinėje) palyginimas.

tracijai, (taškas A) patenka į trečiojo maksimumo pradžia (taškas A' voltamperogramoje). Tai reiškia, kad čia Cu(II) redukcijos procesas yra pasiekęs ribą (paviršinė Cu(II) koncentracija yra nukritusi iki nulio) ir toliau prasideda naujas procesas (vandenilio skyrimasis). Aišku, kad šioje srityje gauti Δc dydžiai nebetenka pirmąsias prasmės ir juos reikia perinterpretuoti, atsižvelgiant į antrojo parcialinio proceso charakteristikas.

Dviejų pirmųjų smailių aukščių priklausomybes nuo \sqrt{v} galima aproksimuoti tiesėmis, tačiau jos neina per koordinatų pradžia (4.28 pav.). Antra vertus, (4.56) lygtis apytikriai atitinka abiejų smailių sumą, kai $\alpha n_{\alpha} \sim 0,5$. Savo ruožtu, pastarasis dydis yra vidurkis αn_{α} verčių, gaunamų iš dviejų tiesinių $E_p - \log v$ priklausomybių (4.29 pav.) ir (4.57) lygties. Kadangi gauti parametrai tam tikru laipsniu derinasi vienas su kitu, galima atlikti detalesnę chronovoltamperogramų analizę, remiantis pagrindiniais aukščiau pristatytos teorijos dėsningumais. Norint iš eksperimentinių duomenų sudaryti NTP, kiekvienam



Pav. 4.28. Katodinių chronovoltamperogramų pirmosios (i_{p1}) ir antrosios (i_{p2}) smailės priklausomybės nuo kvadratinės šaknies iš potencialo skleidimo greičio, gautos pagal 4.26 paveikslo duomenis.

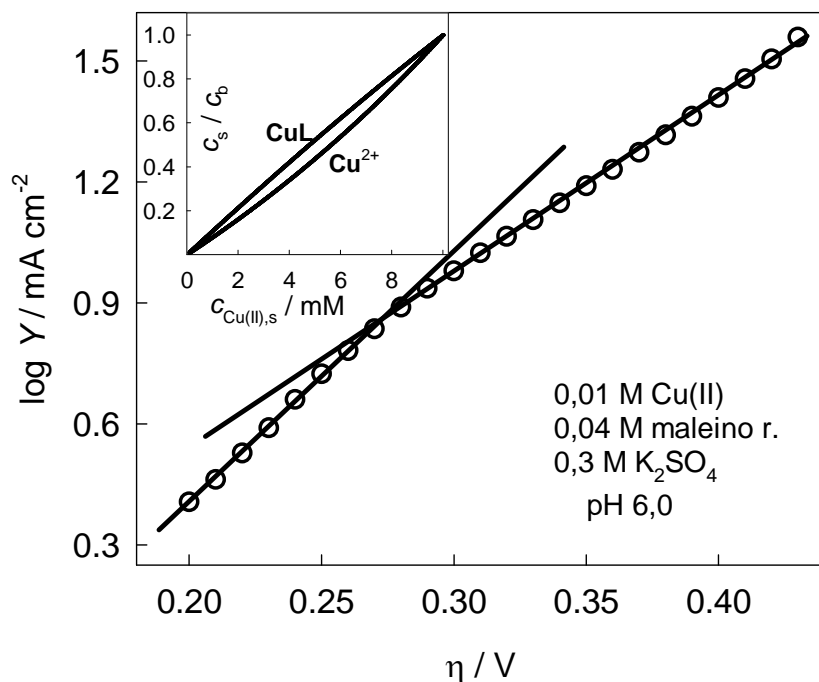


Pav. 4.29. Katodinių chronovoltamperogramų pirmosios ir antrosios smailės potencialų priklausomybės nuo potencialo skleidimo greičio pusiau logaritminėse koordinatėse (pagal 4.26 paveikslo duomenis).

voltamperogramos taškui reikia nustatyti paviršines kompleksų koncentracijas. Suminė Cu(II) koncentracija elektrodo paviršiuje $c_{\text{Cu(II),s}}$ lengvai surandama, panaudojus Δc priklausomybę nuo η arba nuo i (pav. 4.27). Toliau, iš duomenų, parodytų paveiksle, gaunama $[\text{Cu}^{2+}]_s$ arba $[\text{CuL}]_s$ priklausomybė nuo šių koncentracijų sumos, t.y. nuo $c_{\text{Cu(II),s}}$ (intarpas 4.30 pav.). Pastaroji leidžia priskirti pasirinktam poliarizacinės kreivės taškui reikiamą paviršinę koncentraciją. Taip gauta NTP dalis yra parodyta 4.30 paveiksle. Ir šiuo atveju platesniame viršūampių intervale transformuotų eksperimentinių duomenų nepasiseka aproksimuoti viena tiese. Kaip ir rūgštesnėse terpėse (pav. 4.24) galima nubrėžti dvi atkarpas, kurių nuolinkiai mažesnių ir didesnių viršūampių srityje atitinka katodinius α , lygius $\sim 0,25$ ir $0,45$.

Stacionariųjų voltamperogramų (pav. 4.17), ribinė srovė yra difuzinės prigimties ir jai tinka Levičiaus lygtis. Tačiau kreivių su priešbangiais

nepasiseka kiekybiškai aprašyti formaliosios kinetikos lygtimis, laikant, kad limituojanti stadija yra pirmojo elektrono prijungimas.



Pav. 4.30. Chronovoltamperogramos, parodytos 4.27 paveiksle, transformacijos į NTP rezultatas. Intarpe parodytas Cu(II) dalelių persiskirstymas elektrodo paviršiuje, kintant bendrajai Cu(II) paviršinei koncentracijai.

Iš žemiau pateikiamų duomenų matysime, kokios priežastys gali apspręsti eksperimentinių duomenų, gautų Cu(II) ir maleino rūgšties tirpaluose, nukrypimus nuo teorinio modelio. Jau *apriori* galima teigti, kad pagrindinis vaidmuo tenka tarpinio oksidacijos laipsnio Cu(I) kompleksams. Jų generacija sukuria dar vieną redoks sistemą, kuri gali iš esmės pakeisti pradinę sistemos būseną, ir tai turi atsispindėti registruojamose charakteristikose. Be to, kai tirpalai nėra pakankamai rūgštūs, sistemoje susikuria sąlygos oksidinių sluoksnių susidarymui. Iš duomenų, pateiktų aukščiau, buvo galima matyti, kad puslaidininkiniai Cu₂O sluoksniai turi įtakos sistemos Cu|Cu(II), glicinas elektrocheminėms savybėms.

4.4. Cu(I) junginių susidarymas sistemoje Cu/Cu(II), maleino rūgštis

Cu⁺ jonai maleino rūgšties sistemoje gali susidaryti įvairiais būdais. Jei yra vykdoma Cu(II) tirpalų elektrolizė, dėl stadijinio krūvio pernešimo mechanizmo atsiranda stabilūs tarpinio oksidacijos laipsnio Cu(I) junginiai. Jie gali palikti elektrocheminės reakcijos zoną ir difunduoti nuo elektrodo paviršiaus į tirpalo tūrį. Analogišką rezultatą galima gauti ir atviros grandinės sąlygomis, kai vario elektrodas liečiasi su Cu(II) tirpalu. Abiem atvejais turi galioti krūvio tvermės dėsnis. Kai tirpale nėra kitų oksidatorių (pvz. ištirpusio deguonies), virsmų stochiometrija atsispindi užrašė:



Įsisotinimas Cu⁺ jonais pasibaigia tada, kai yra pasiekta šio proceso pusiausvyrinė būseną, su sąlyga, kad Cu⁺ jonų koncentracija neviršija maksimalios reikšmės, nusakomos išraiška [54]:

$$\log [\text{Cu}^+]_{\text{max}} = -0,84 - \text{pH}. \quad (4.69)$$

Priešingu atveju susidaro nestabilus tarpinis produktas CuOH, kuris suskyla į vandenį ir Cu₂O. Suminį šio oksido susidarymo procesą galima užrašyti taip:



Cu(II) virsmų į Cu(I) mastą galima išanalizuoti teoriškai, naudojant metodus, skelbtus anksčiau [32]. Pagal šį straipsnį nagrinėjamą procesą galima suskirstyti į 3 etapus. Tarkime, kad iš Cu(II) druskos ir ligando (maleino rūgšties) yra pagamintas tirpalas, kuriame susidaro kompleksas CuL bei įvairios ligandų formos, kol nusistovi pusiausvyra. Ją ir pavadinsime *pradine* sistemos *būsena* (būsena A). Pusiausvyrinio tirpalo sudėtį nesunku apskaičiuoti, naudojant materialaus balanso lygtis, kurias, įvedus konstantų β_1^H , β_2^H ir β_1 išraiškas (4.3), (4.4) bei (4.41), galima užrašyti taip:

$$c_{\text{Cu(II)}} = [\text{Cu}^{2+}] (1 + \beta_1 [\text{L}^{2-}]), \quad (4.71)$$

$$c_{\text{mal.r.}} = \beta_1 [\text{Cu}^{2+}] [\text{L}^{2-}] + [\text{L}^{2-}] (1 + \beta_1^{\text{H}} [\text{H}^+] + \beta_2^{\text{H}} [\text{H}^+]^2). \quad (4.72)$$

Priminsime, kad jokių Cu(I) junginių pradinėje būsenoje nėra.

Patalpinkime dabar į šį tirpalą vario elektrodą ir leiskime vykti procesui (4.68) tol, kol nusistovės nauja pusiausvyra. Pastarąją pavadinsime *tarpine būseną* (būseną *B*). Pereinant iš *A* į *B*, sistema gali gerokai pasikeisti, nes dalis Cu(II) pavirsta Cu(I) junginiais. Remiantis rezultatais, gautais šiame darbe, ir straipsnių [108, 111] duomenimis apie Cu(I) kompleksų stabilumą, galima sudaryti pusiausvyrų sąrašą, kuris yra pateiktas 4.4. lentelėje.

4.4. Lentelė. *Pusiausvyrų, nagrinėjamo teoriniame modelyje, sąrašas ir jų kiekybinės charakteristikos*

Pusiausvyra	Pusiausvyros konstanta	Konstantos logaritmas	Nuoroda
$\text{H}^+ + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{LH}^-$	β_1^{H}	5,75	šis darbas
$2 \text{H}^+ + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{LH}_2$	β_2^{H}	7,3	šis darbas
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}$	β_1	2,2	šis darbas
$\text{Cu}^+ + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}^-$	β_{10}	4,45	[111]
$\text{Cu}^+ + \text{H}^+ + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuLH}$	β_{11}	9,9	[108]
		9,83	[111]
$\text{Cu}^+ + 2 \text{H}^+ + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuLH}_2^+$	β_{12}	10,3	[108]
		10,66	[111]
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^{2+}$	K_{12}	-6,4	[36]

Tarkime, kad *B* būsenoje bendroji Cu(II) koncentracija sumažėja iki $c_{\text{Cu(II)}}^*$, nes susidaro Cu(I) junginių, kurių bendroji koncentracija yra $c_{\text{Cu(I)}}$. Krūvių ir masės tvermės dėsniai reikalauja, kad galiotų sąlyga

$$c_{\text{Cu(I)}/2} + c_{\text{Cu(II)}}^* = c_{\text{Cu(II)}}. \quad (4.73)$$

Pastarąją galima detalizuoti, užrašant naujas masės balanso lygtis:

$$c_{\text{Cu(I)}} = [\text{Cu}^+] (1 + \beta_{10} [\text{L}^{2-}] + \beta_{11} [\text{L}^{2-}][\text{H}^+] + \beta_{12} [\text{L}^{2-}][\text{H}^+]^2), \quad (4.74)$$

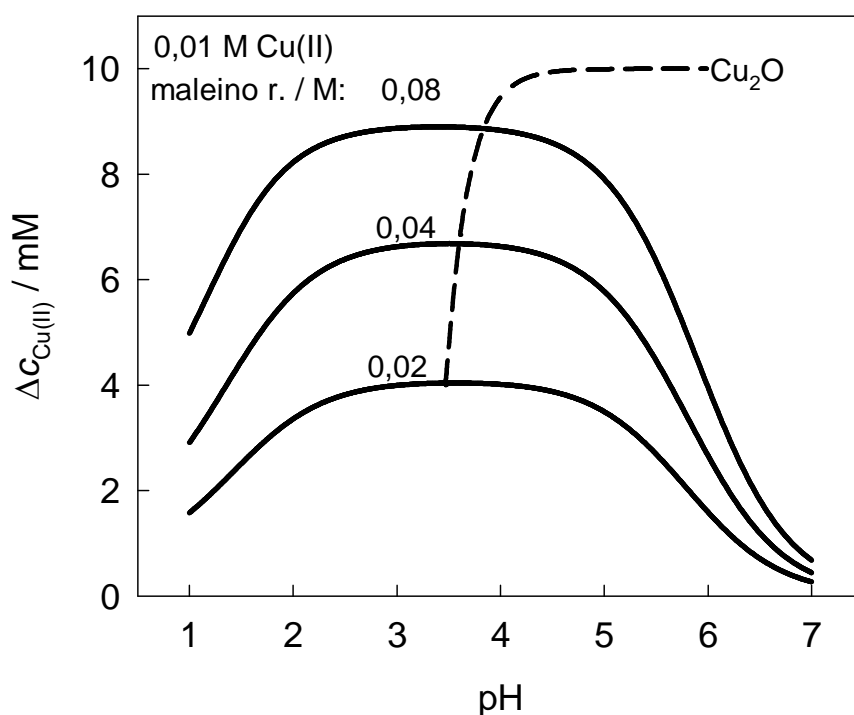
$$c_{\text{Cu(II)}}^* = [\text{Cu}^{2+}] (1 + \beta_1 [\text{L}^{2-}]), \quad (4.75)$$

$$c_{\text{mal.r.}} = [L^{2-}] (\beta_1 [Cu^{2+}] + \beta_{10} [L^{2-}] + \beta_{11} [Cu^+] [H^+] + \beta_{12} [Cu^+] [H^+]^2 + 1 + \beta_1^H [H^+] + \beta_2^H [H^+]^2). \quad (4.76)$$

Prie (4.73)-(4.76) lygčių pridėję pusiausvyros (4.68) konstantos išraišką

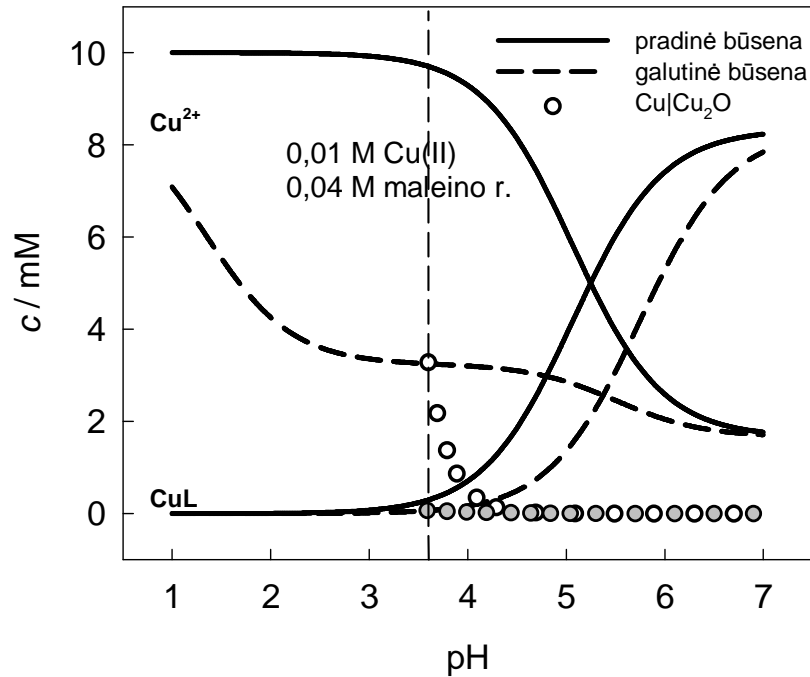
$$K_{12} = [Cu^+]^2 / [Cu^{2+}], \quad (4.77)$$

sudarome penkių lygčių sistemą, kurioje yra 5 nežinomieji: $c_{Cu(I)}$, $c_{Cu(II)}^*$, $[Cu^+]$, $[Cu^{2+}]$ ir $[L^{2-}]$. Išsprendus šį uždavinį, gaunama išsami informacija apie sistemos sudėtį B būsenoje.



Pav. 4.31. Cu(II) koncentracijos sumažėjimas 0,01 M Cu(II) tirpale, pereinant iš būsenos A į būsenas B (ištisinės linijos) ir C (punktyrinės linijos). Prie kreivių yra nurodytos bendrosios maleino rūgšties koncentracijos.

Bendrosios Cu(II) koncentracijos sumažėjimas, pereinant iš būsenos A į būseną B ($\Delta c_{Cu(II)} = c_{Cu(II)} - c_{Cu(II)}^*$), yra parodytas 4.31 paveiksle ištisinėmis linijomis. Didžiausi pokyčiai yra vidutiniškai rūgščių terpių srityje ir jie auga, didinant ligando koncentraciją. Pastarasis efektas yra susijęs su tuo, kad Cu(I)



Pav. 4.32. Cu(II) dalelių susiskirstymas A būsenoje (ištisinės linijos), B būsenoje (punktyrinės linijos) ir C būsenoje (taškai).

maleatiniai kompleksai yra stabilesni, negu analogiški Cu(II) junginiai. Skaičiavimo rezultatai rodo, kad iki 90% Cu(II) gali pereiti į Cu(I).

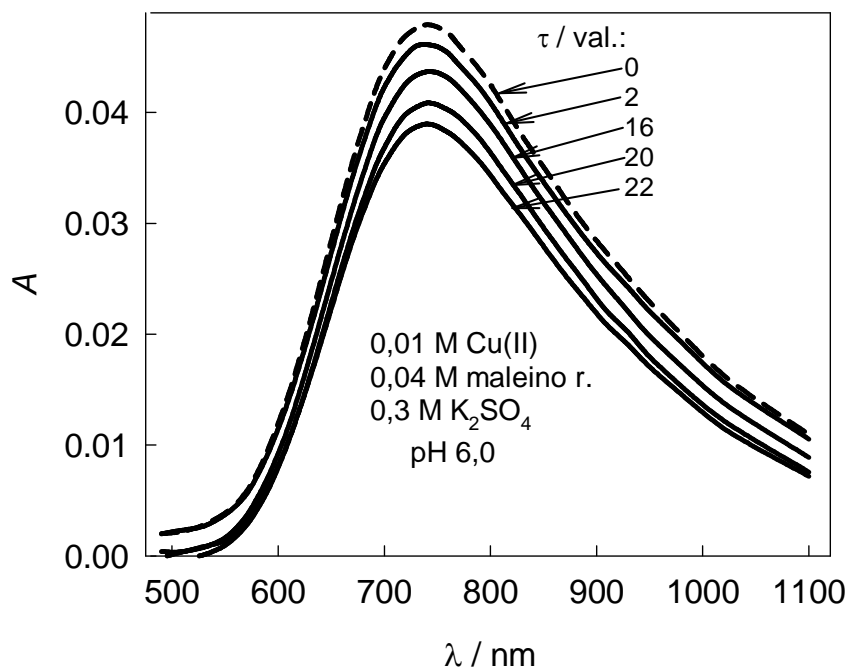
Pilnesnė informacija apie Cu(II) dalelių susiskirstymą įvairiose būsenose yra pateikta 4.32 paveiksle. Pereinant į būseną B, pagrindiniai Cu(II) kiekio pokyčiai rūgštesniuose tirpaluose yra susiję su Cu^{2+} akva-jonų koncentracijos sumažėjimu, nes šios dalelės vyrauja žemesnių pH srityje. Žymesni CuL kompleksų pokyčiai atsiranda, kai $\text{pH} > 4$, t.y. kai padidėja sistemos užkompleksinimo laipsnis.

Būseną B mes pavadiname tarpine, kadangi yra galimi tolimesni virsmai, kurie įvyksta, jei susidariusių Cu^+ jonų koncentracija viršija dydį, kurį apibrėžia (4.69) lygtis. Tada prasideda Cu_2O formavimasis, kol vėl nusistovi galutinė pusiausvyrinė būseną (būseną C). Tam, kad įvyktų minėti virsmai, reikia, kad būtų pasiektas tam tikras kritinis tirpalo pH. Tada aukštesnių už jį pH srityje Cu^{2+} jonų koncentraciją sąlygoja (4.77) lygtis, kurioje $[\text{Cu}^+]$ reikia pakeisti į $[\text{Cu}^+]_{\text{max}}$, apskaičiuojamą pagal (4.69) lygtį. Po to iš (4.75) galima gauti laisvo ligando koncentraciją ir kitas C būsenos charakteristikas.

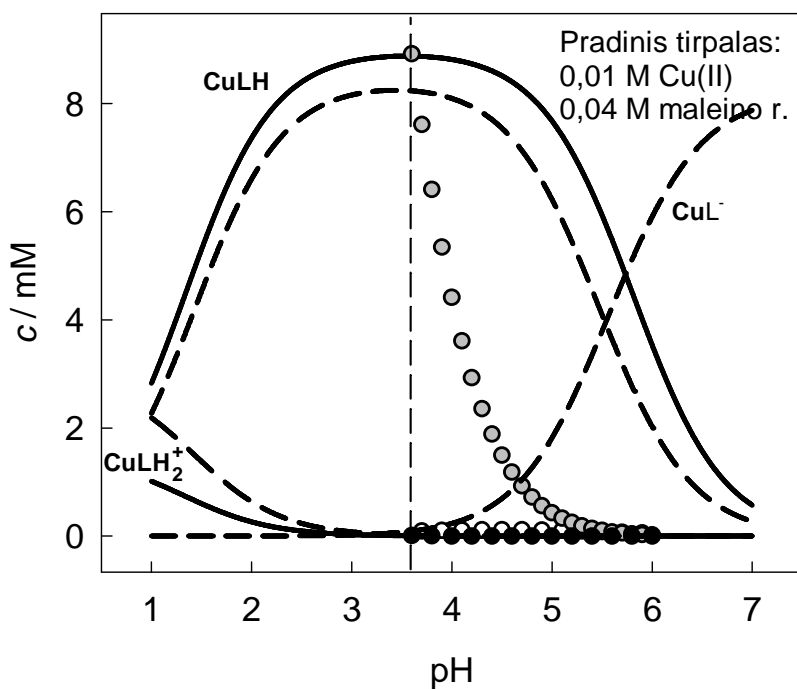
Grįžkime dabar prie 4.31 paveikslo. Iš atliktos analizės seka, kad Cu_2O tampa termodinamiškai stabilus tirpaluose su ligando koncentracija, lygia 0,02, 0,04 ir 0,08 M, kai pH viršija atitinkamai 3,48, 3,61 ir 3,85. Tada sistema charakterizuojama nebe ištisinėmis linijomis, o duomenys, pavaizduoti punktyrine linija. Analogiškai 4.32 paveikslą taip pat galima padalinti į dvi sritis. Kai $\text{pH} < 3,61$, Cu_2O nesusidaro ir *B* būseną tampa galutine. Priešingai, kai $\text{pH} > 3,61$, punktyrinės linijos nebegalioja ir galutinę *C* būseną charakterizuoja taškais atvaizduoti duomenys. Iš 4.31 ir 4.32 paveikslų matosi, kad vienvalenčio vario oksido formavimasis skatina Cu(I) generaciją.

Atkreiptinas dėmesys ir į tai, kad naujos fazės susidarymui ir augimui reikia tam tikrų sąlygų [2]. Gerokai palankesnė sritis Cu_2O kristalų užuomazgoms (daigams) susiformuoti yra vario elektrodo paviršius. Jis, kaip taisyklė, yra energetiškai nevienalytis ir ant jo paviršiaus galimi lokaliniai persotinimai Cu^+ jonais. Tuo tarpu tirpalo tūris yra homogeniškas, todėl jame Cu_2O kristalizacijos centrai gali ir nesusidaryti. Tada neveikia (4.69) sąlyga ir ji neberiboja Cu(I) koncentracijos. Atrodo, kad tokia situacija atsiranda Cu(II)-maleino rūgšties tirpalų elektrolizės metu. Mes jau demonstravome (4.1.2 skyr.), kad maleino rūgšties priedai į Cu(II) tirpalus gerokai pakelia jų optinį tankį ir pastumia sugerties maksimumą į trumpesnių bangų sritį. Todėl A_{max} galima panaudoti kaip Cu(II) koncentracijos matą. Spektrofotometriniai tyrimai parodė, kad A_{max} elektrolizės metu nuosekliai mažėja ir per 22 val. jo vertė nukrenta nuo 0,048 iki 0,039 (pav. 4.33).

Iš 4.32 paveikslo duomenų matyti, kad tirpaluose, kurių pH 6, Cu^{2+} koncentracija turėtų nukristi nuo 2,6 (būsena A) iki 2,05 mM (būsena B), jei Cu_2O sistemoje nesusidaro. Pradinė ir galutinė CuL kompleksų koncentracijos yra atitinkamai 7,4 ir 5,3 mM. Šių pokyčių analizė, atlikta aukščiau aprašytais metodais, rodo, kad A_{max} turi sumažėti iki ~0.035. Pastarojo dydžio palyginimas su atitinkamais eksperimentiniais duomenimis leidžia padaryti išvadą, kad po parą trunkančios elektrolizės Cu(II) tirpalą galima įsotinti Cu(I) junginiais



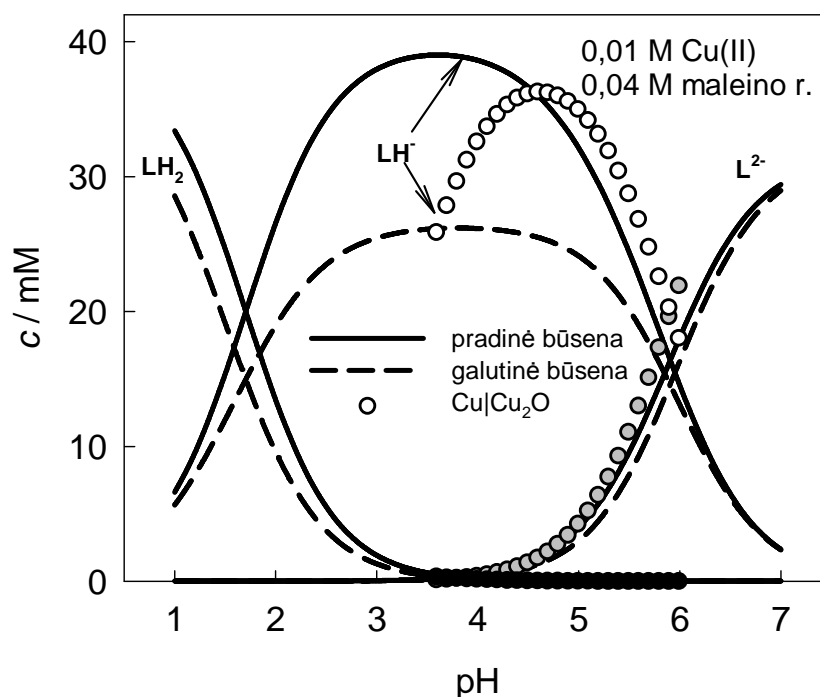
Pav. 4.33. Nurodytos sudėties Cu(II) tirpalų absorbcijos spektrai prieš elektrolizę (punktūrinė linija) ir po τ trukmės elektrolizės (ištisinės linijos).



Pav. 4.34. Cu(I) kompleksų susiskirstymas B būsenoje (linijos) ir C būsenoje (taškai). Stabilumo konstantos paimtos iš [108] (ištisinės linijos) arba iš [111] (punktūrinės linijos).

Cu(I) dalelių susiskirstymas *B* ir *C* būsenose yra parodytas 4.34 paveiksle. Skaičiavimai buvo atlikti, naudojant dviejų literatūros šaltinių [108, 111] duomenis apie Cu(I) kompleksų stabilumą (žiūr. 4.4 lentelę). Suprantama, kad žemiau pateiktos informacijos patikimumas priklauso nuo to, kiek patikimos yra literatūrinės Cu(I) kompleksų stabilumo konstantos. Vis dėlto galima padaryti išvadą, jog tirpaluose, kurių pH > 2,5, turėtų vyrauti neutralūs CuLH kompleksai.

Atitinkami duomenys apie laisvo ligando formų susiskirstymą yra pateikti 4.35 paveiksle. Kaupiantis sistemoje Cu(I) kompleksams, labiausiai pasikeičia anijono LH⁻ koncentracija. Aplamai laisvo ligando kiekis sistemoje sumažėja, nes joje susidaro daugiau stabilesnių kompleksinių dalelių. Reikia pažymėti, kad šio skyrelio duomenys buvo apskaičiuoti, užduodant fiksuotą pH vertę. Realiuose tirpaluose tirpalų pH gali keistis dėl protonizuotų dalelių persiskirstymo ir atitinkamų pusiausvyrų poslinkių. pH pokyčius galima kontroliuoti eksperimento metu ir, remiantis aukščiau pateiktais grafikais, galima įvertinti jų įtaką.



Pav. 4.35. Laisvo ligando dalelių susiskirstymas A būsenoje (ištisinės linijos), B būsenoje (punktūrinės linijos) ir C būsenoje (taškai).

Reikia pažymėti, kad pereinant į būseną B vario elektrodo masė krenta, tuo tarpu kai oksido susidarymo procesas iššaukia priešingą efektą. Dėl šių aplinkybių abiejų heterogeninių procesų tyrimams gerai tinka elektrocheminės kvarco kristalo mikrogravimetrijos (EKKM) metodas.

Yra gerai žinoma, kad kvarco kristalo masės pokyčiai (Δm) yra proporcingi jo rezonansinių virpesių dažniui (Δf):

$$\Delta m = -k \Delta f. \quad (4.80)$$

Tada heterogeninės reakcijos greitį galima išreikšti formule

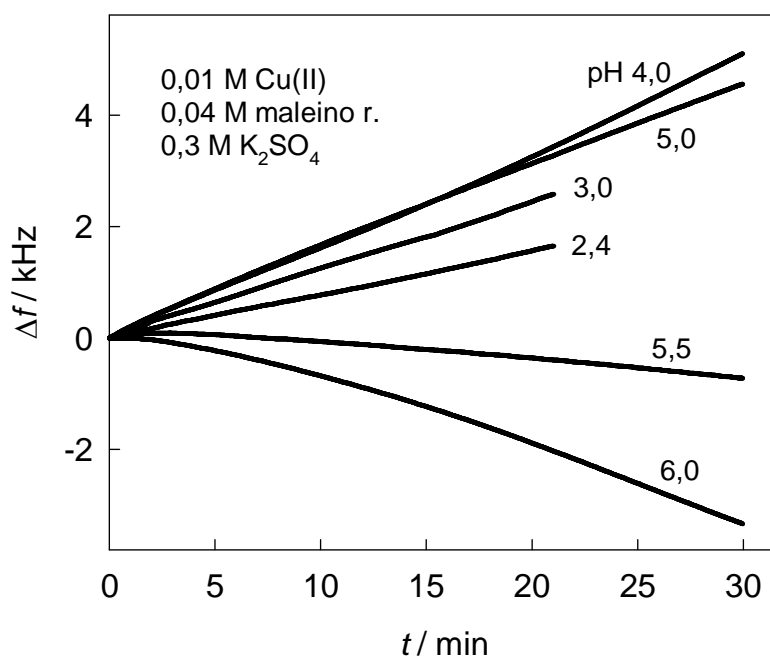
$$v = \frac{k}{M} \left| \frac{d\Delta f}{dt} \right|, \quad (4.81)$$

kurioje M yra elemento, dėl kurio atsiranda elektrodo masės pokyčiai, molinė masė. (4.68) ir (4.70) procesų atveju šie elementai yra, atitinkamai, varis ir deguonis.

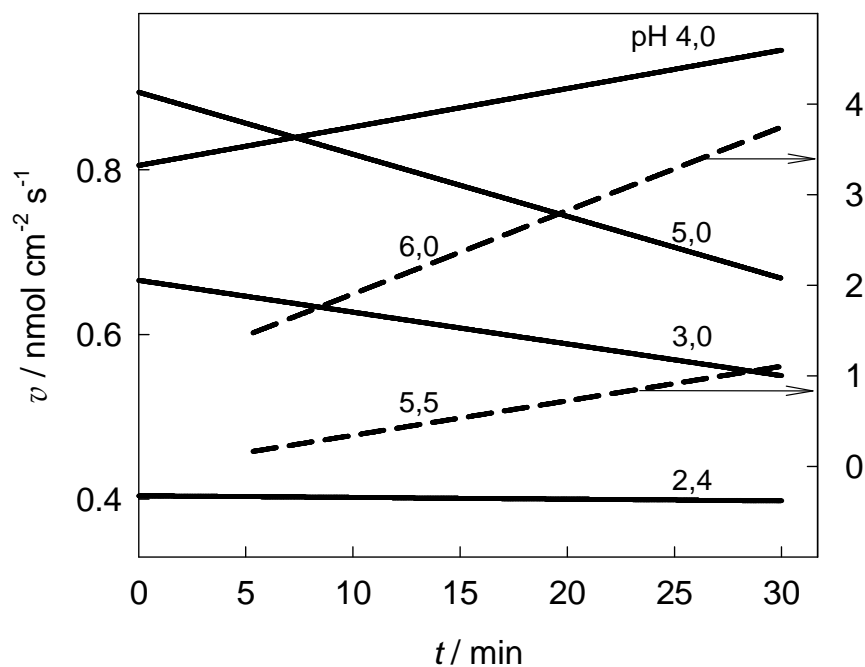
Tipiški EKKM duomenys, gauti su kvarco kristalu, padengtu $\sim 2 \mu\text{m}$ vario sluoksniu, yra parodyti 4.36 paveiksle. Virpesių dažnio pokyčiai buvo registruojami atviros grandinės sąlygomis, kurioms esant elektrodo potencialas (E_{oc}) įgaudavo reikšmes, patenkančias į intervalą tarp 0,233 ir 0,238 V (pH 4-6). Pagrindiniai E_{oc} pokyčiai įvykdavo per pirmąsias 3 minutes, o vėliau potencialas išlikdavo gana pastovus.

Gautus rezultatus galima sugrupuoti į dvi dalis. Pirmajai priskirtinos EKKM kreivės su teigiamu nuolinkiu, registruojamos, kai tirpalų pH ≤ 5 . Jos parodo, kad elektrodo masė mažėja viso eksperimento metu. Priešingai, kai pH > 5 , po nedidelio inkubacinio periodo kreivės įgyja neigiamą nuolinkį. Tai reiškia, kad prasideda (4.70) procesas ir elektrodo masė auga.

EKKM kreivių regresija parodė, kad eksperimentinius duomenis galima gana tiksliai aprašyti antrojo laipsnio polinomais. Jų diferencijavimas davė išvestinę $d\Delta f/dt$, o po to, remiantis (4.81) formule, buvo gauti heterogeninių procesų greičiai. Nustatant Cu_2O susidarymo greitį, buvo padaryta prielaida, kad susidarę elektrodo paviršiuje Cu^+ jonai iš karto sąveikauja su OH^- jonais ir

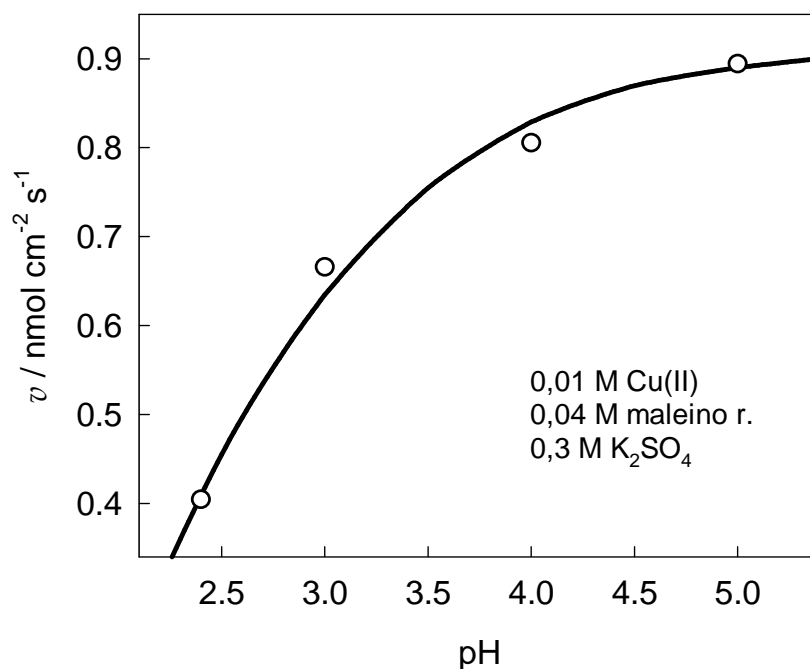


Pav. 4.36. Vario elektrodo EKKM duomenys, gauti atviros grandinės sąlygomis 0,01 M Cu(II) ir 0,04 M maleino rūgšties tirpaluose, kurių pH yra nurodyti prie kreivių.



Pav. 4.37. Cu⁺ jonų generacijos greitis (ištisinės linijos, ordinatė kairėje) ir Cu₂O susidarymo greitis (punktūrinės linijos, ordinatė dešinėje) tirpaluose, kurių pH nurodyti prie kreivių.

jų nuostoliai dėl galimos difuzijos į tirpalo tūrį yra menki. Atliekant tokius skaičiavimus, buvo panaudota konstantos k reikšmė, lygi $19,8 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$. Pastaroji buvo nustatyta, atlikus specialius kalibracinius matavimus (žiūr. metodinę dalį). Gauti rezultatai (4.37 pav.) rodo, kad abiejų procesų greičiai yra maždaug tos pačios eilės ($\text{nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) dydžiai.



Pav. 4.38. Vario elektrodo korozijos pradinių greičių priklausomybė nuo nurodytos sudėties tirpalų pH.

Pažymėtina, kad vario korozijos greitis auga, didinant tirpalų pH, nepaisant to, kad Cu^{2+} jonų koncentracija krenta dėl didėjančio kompleksinimo laipsnio. Ši tendencija yra ryški pradiniais laiko momentais (4.38 pav.) ir ji gana ilgai išsilaiko. Taigi, pagrindiniu faktoriumi, nuo kurio priklauso heterogeninio proceso (4.68) kinetika, reikia laikyti vario paviršiaus aktyvumą, kuris, kaip rodo EKKM duomenys, auga didėjant pH. Antra vertus, sutinkamai su (4.70) užrašu, tomis pačiomis sąlygomis auga ir Cu_2O susidarymo greitis.

Pateikti aukščiau teorinių skaičiavimų duomenys charakterizuoja būsenas, kada visi redoks procesai pasiekia tarpusavyje suderintas pusiausvyras. Tačiau jų nusistovėjimas priklauso nuo eilės faktorių, įskaitant

procesų kinetiką, masės transportą difuzijos sluoksnyje ir kt. Šiuos teiginius iliustruoja EKKM duomenys, parodyti 4.36 paveiksle. Mes jau minėjome, kad kritinis Cu_2O susidarymo pH šiuose tirpaluose yra 3,61, tačiau EKKM nerodo jokio masės padidėjimo tirpaluose, kurių pH siekia 5. Tokį eksperimentinį rezultatą galima paaiškinti, pasitelkus kitus eksperimentų ir skaičiavimų duomenis. Iš 4.31 paveikslo matyti, kad tirpaluose, kurių pH 4, stabilus Cu(I) oksidas pradeda susidaryti tada, kai Cu(II) koncentracija nukrenta iki $\sim 0,007$ M. Jei įvertinsime tą faktą, kad vario elektrocheminio tirpimo greitis neviršija $1 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (4.37 pav.), nesunkiai gausime, kad aprašytoje aukščiau (3 skyrius) eksperimentinėje celėje pusiausvyrinė Cu_2O fazė gali susidaryti tik po 40 valandų. Prieš tai turi ištirpti apie $10 \mu\text{m}$ vario dangos. Šis laikas gali sumažėti dėl lokalinių koncentracijų pokyčių prie elektrodo paviršiaus, bet ir tada jis gerokai viršija EKKM eksperimentų trukmę.

4.5. Parengiamosios elektrolizės įtaka

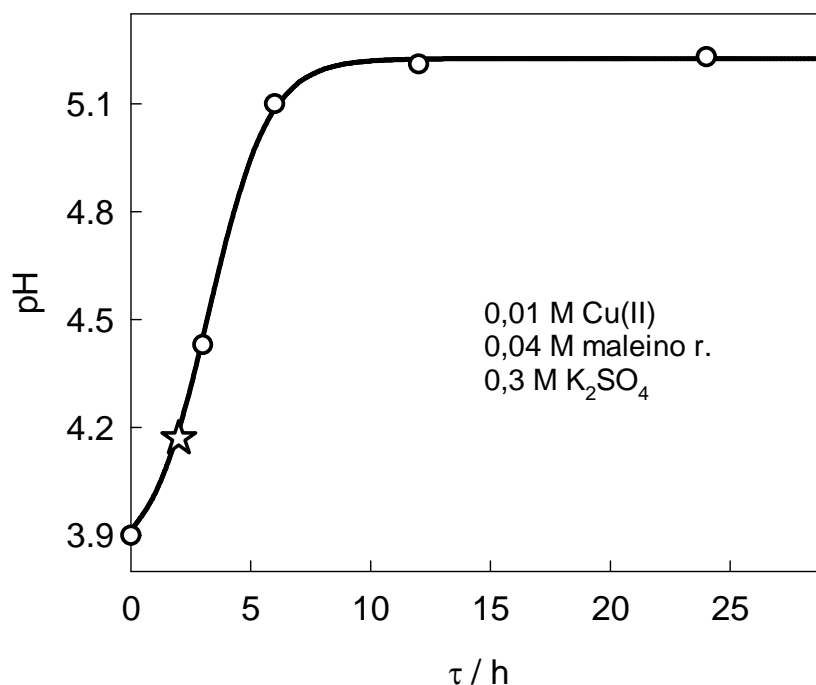
Parengiamoji elektrolizė yra procedūra, kuri dažniausiai yra naudojama tiriamosios sistemos apvalymui nuo elektrochemiškai aktyvių priemaišų. Kai tiriamuoju objektu yra Cu(II) tirpalai, priešelektrolizę galima panaudoti ir Cu^+ jonų generacijos pagreitinimui. Naudojama pastovioji srovė turi būti pakankamai maža, kad nesukeltų kokių nors kitų elektrocheminių virsmų, išskyrus įvairaus oksidacijos laipsnio vario junginių oksidaciją, ar redukciją. Kadangi elektrolizės metu tirpalo elektrinio neutralumo sąlyga nėra pažeidžiama ir jo tūryje išlieka vienodas teigiamų ir neigiamų krūvių kiekis, bet kuriuo elektrolizės momentu turi galioti sąlyga, išplaukianti iš (4.73) sąryšio:

$$c_{\text{Cu(I)}/2} + c_{\text{Cu(II)}} = \text{const.} \quad (4.73a)$$

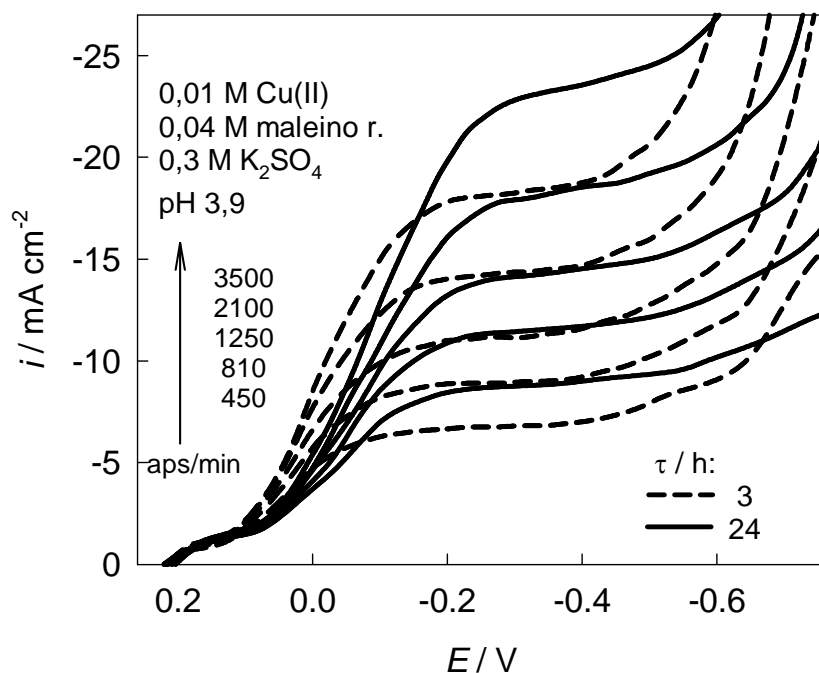
Ji turi galioti ir tada, kai Cu(I) junginiai susidaro kitaip, pavyzdžiui, išlaikant vario elektrodą Cu(II) kompleksų tirpale, tik iš jo turi būti pašalintas ištirpęs

oro deguonis arba bet koks kitas pašalinis oksidatorius ar reduktorius. Tokių tirpalų voltamperinės charakteristikas paprastai turi ribinės srovės plato, kurios srityje paviršinė abiejų depoliarizatorių – Cu(II) ir Cu(I) – artėja prie nulio. Iš to išplaukia svarbi išvada: jei Cu(II) ir Cu(I) junginių efektyvieji difuzijos koeficientai yra vienodi, ribinės srovės aukštis turi išlikti toks pats, kaip ir pradiniam Cu(II) tirpale, kuriame dar nėra jokių tarpinio oksidacijos laipsnio junginių. Tam tikri nukrypimai nuo šios sąlygos yra galimi, jei $D_{\text{Cu(II)}}$ ir $D_{\text{Cu(I)}}$ gerokai skiriasi.

Atlikti bandymai parodė, kad be minėtų privalumų parengiamoji elektrolizė turi ir tam tikrų trūkumų. Nepaisant žemo srovės tankio, kai kuriais atvejais buvo pastebėta, kad vario elektrodų paviršius patamsėja; tai gali būti susiję su pasyvacijos reiškiniais. Be to elektrolizės metu pasikeisdavo tirpalų pH. Neutraliose terpėse šie pokyčiai buvo gana menki, tačiau silpnai rūgščių tirpalų pH padidėdavo ženkliai (4.39 pav.). Pažymėtina, kad Cu sąveika su tokiais tirpalais yra gana intensyvi; pH pokyčiai atsiranda ir pamerkus nepolia-



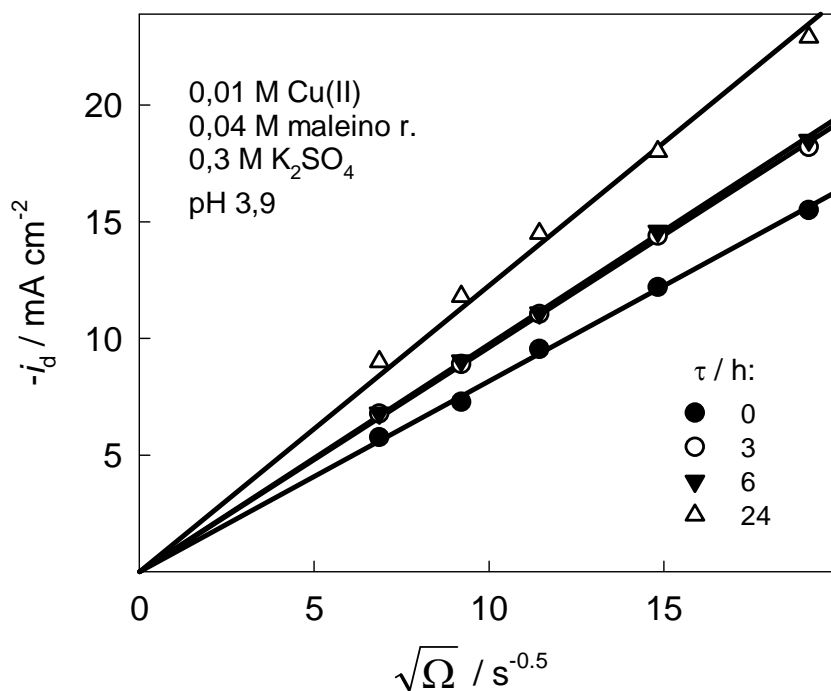
Pav. 4.39. Parengiamosios elektrolizės trukmės τ įtaka nurodytos pradinės sudėties tirpalo pH pokyčiams. Žvaigždute parodyta pH vertė, nusistovėjusi po 2 valandų kontakto su metaliniu variu, nevykdant elektrolizės.



Pav. 4.40. Nurodytos sudėties tirpalų voltamperogramos, esant įvairiems elektrodo sukimosi greičiams. Parengiamosios elektrolizės trukmė – 3 valandos (punktyrinės linijos) ir 1 para (ištisinės linijos).

rizuotą vario elektrodą į tirpalą, t.y. nevykdant elektrolizės. Be abejo, ir šiuo atveju sąveikos vyksta pagal elektrocheminį mechanizmą. Pateikti pavyzdžiai parodo, kad į pH pokyčius būtina atsižvelgti, analizuojant eksperimentinius duomenis.

4.40 paveiksle yra pateiktas tipiškas rezultatas, parodantis, kokie voltamperogramų, išmatuotų rūgščioje terpėje, pokyčiai atsiranda po parengiamosios elektrolizės. Atkreiptinas dėmesys į du efektus: 1) po elektrolizės padidėja katodinė poliarizacija; 2) gerokai išauga ribinės srovės tankis. Pastarasis efektas atsispindi ir 4.41 paveikslo duomenyse. Kaip ir aukščiau, ribinių srovių tankiai, atidėti Levičiaus koordinatėse, aproksimuojasi tiesėmis, einančiomis per koordinatinių pradžių. Augant parengiamosios elektrolizės trukmei τ , tiesių nuolinkis taip pat auga. Formalus Levičiaus lygties (4.58) taikymas nurodo bent dvi galimas tokio efekto priežastis. Pirmą, per 24 elektrolizės valandas maždaug 1,5 karto turėtų padidėti koncentracijų suma,

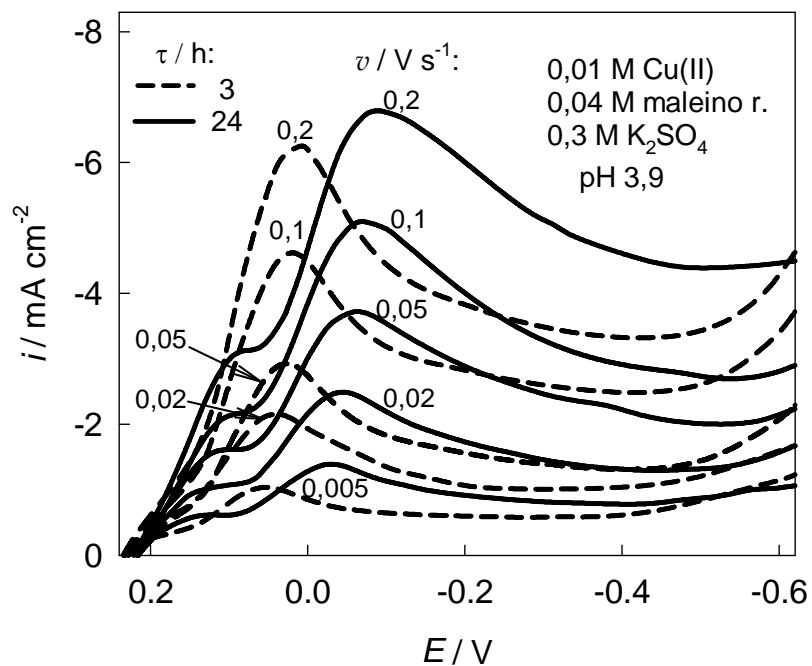


Pav. 4.41. Katodinės ribinės srovės tankiai Levičiaus koordinatėse, esant nurodytoms parengiamosios elektrolizės trukmėms (val.).

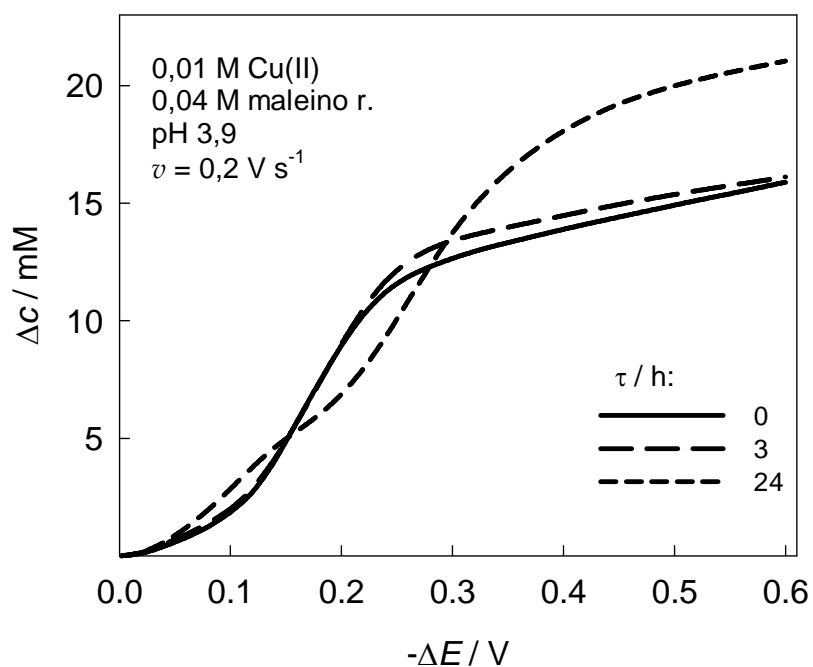
nurodyta kairėje (4.73a) sąlygos pusėje^{*)}. Antra, apie 1,8 karto turėtų išaugti efektyvusis difuzijos koeficientas. Tada iš žinomos Stokso-Einšteino formulės (žiūr. [24]) sektų, kad tiek pat kartų turėtų sumažėti vidutinis difunduojančių jonų spindulys. Tačiau mažai tikėtina, kad Cu^+ akva-jonai arba Cu(I) maleatiniai kompleksai galėtų būti dvigubai mažesni už analogiškas Cu(II) daleles.

Analogiškai po elektrolizės pakinta ir nestacionariosios voltamperogramos (pav. 4.42). Kaupiantis sistemoje Cu(I) junginiam, didėja katodinė poliarizacija ir auga charakteringo srovės maksimumo aukštis. Be to, kai prieš-elektrolizė vykdoma visą parą, maksimumo forma pastebimai pasikeičia ir kreivėse atsiranda sudvejinto piko užuomazgų. Taip gali būti dėl gerokai padidėjusio pH (pav. 4.39). Iš aukščiau pateiktų duomenų (pav. 4.26) matėme, kad tirpalams, kurių pH artimas 6, yra būdingi dvigubi vario redukcijos pikai. Apskaičiavę iš chronovoltamperometrinių duomenų paviršinės koncentracijos

^{*)} Žemiau šis dydis yra vadinamas efektyviaja vario koncentracija

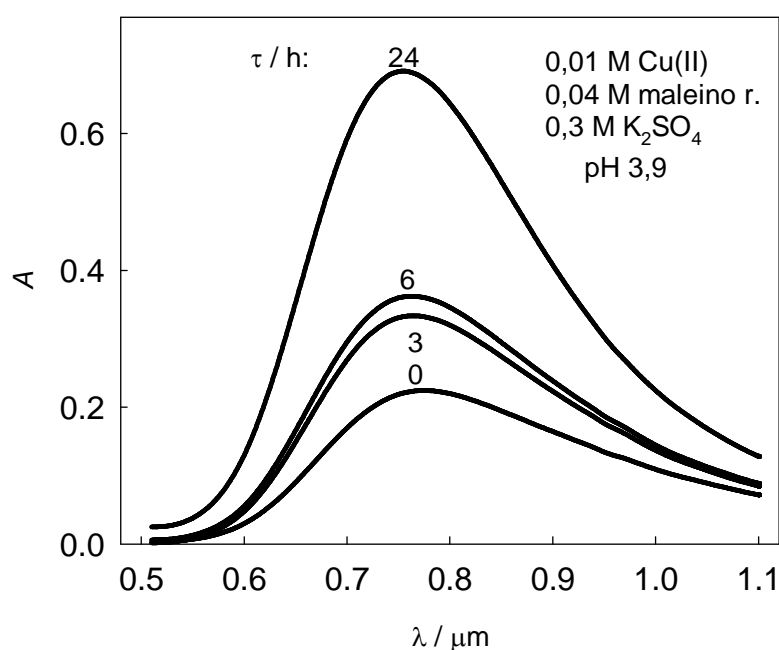


Pav. 4.42. Nurodytos sudėties tirpalų chronovoltamperogramos, užrašytos skleidžiant potencialą įvairiais greičiais. Parengiamosios elektrolizės trukmė – 3 valandos (punktyrinės linijos) ir 1 para (ištisinės linijos).



Pav. 4.43. Bendrosios vario koncentracijos pokyčiai prie elektrodo paviršiaus prieš (punktyras) ir po (ištisinės linijos) parengiamosios elektrolizės.

pokyčius, pamatysime, kad jie yra tuo didesni, kuo ilgiau buvo atliekama prieš elektrolizė (pav. 4.43). Voltamperometriniai tyrimai, atlikti fono tirpaluose, rodo (žiūr. 4.3.2 sk.), kad vandenilio išsiskyrimas nagrinėjamuose tirpaluose prasideda ~ -0,4 V potencialo aplinkoje (kai katodinė poliarizacija ΔE išauga iki ~ -0,6 V). Tai reiškia, kad būtent vario junginių kiekį tirpale, perskaičiuotą į efektyviają vario koncentraciją galima įvertinti, naudojant 4.41 ir 4.43 paveikslų duomenis. Tokią išvadą yra naudinga patikrinti kokiu nors kitu nepriklausomu metodu, pvz., spektrofotometriniais matavimais.



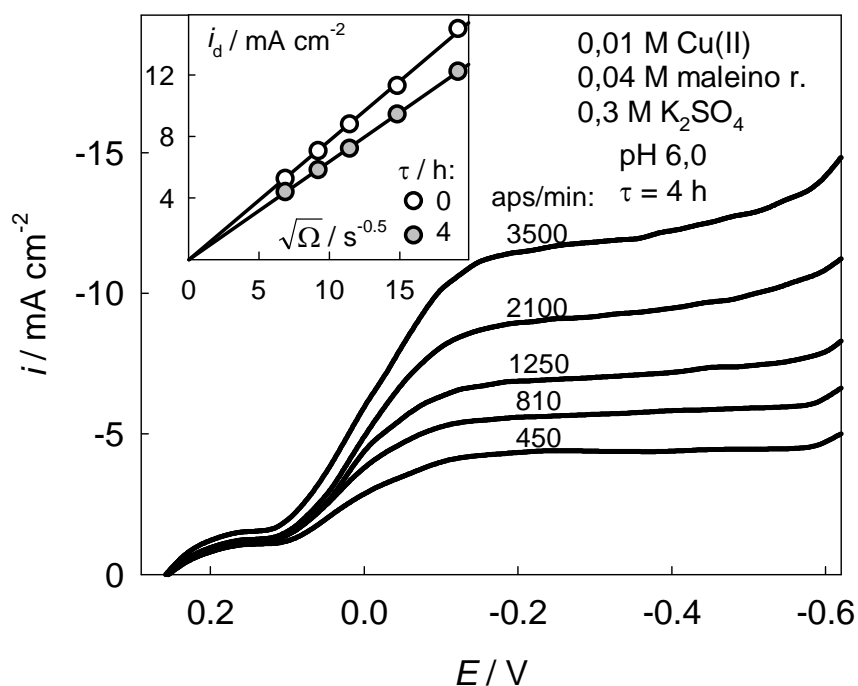
Pav. 4.44. Nurodytos sudėties tirpalo absorbcijos spektrų pokyčiai prieš ir po parengiamosios elektrolizės, kurios trukmė (val.) yra nurodyta prie kreivių.

Reikia pažymėti, kad tirpalų absorbciniai spektrai, parodyti 4.44 paveiksle, buvo užregistruoti po to, kai juose buvo atlikti voltamperometriniai eksperimentai^{*)}. Analizuodami spektrus, pasitelksime informaciją, išdėstytą 4.1.2 skyrelyje. Kai $c_{\text{Cu(II)}} = 0,01 \text{ M}$, absorbcijos maksimumą $A_{\text{max}} \approx 0,6$ atitinka bangos ilgis $\lambda_{\text{max}} = 0,725 \mu\text{m}$ (pav. 4.9). Atitinkamas 4.44 paveikslo

^{*)} Sąlyga $\tau = 0$ dar nereiškia, kad tirpalas neturėjo jokio kontakto su metaliniu variu (žiūr. šio darbo metodinę dalį). Priešelektrolizės trukmėms, matuojamoms valandomis, ši aplinkybė neturi didesnės reikšmės.

parametras yra per 25 nm pasislinkęs į ilgesnių bangų sritį. Pagal literatūros duomenis Cu(I) kompleksai šioje spektro srityje neabsorbuoja. Tada tenka daryti išvadą, kad sistemoje yra padidėjęs Cu(II) kiekis. Nepaisant to, kad po elektrolizės tirpalas yra atitinkamai pašarmėjęs, laisvo ligando matomai neužtenka visam Cu(II) sukomplesinti. Tam didelę konkurenciją sudaro Cu(I) kompleksai, kurie yra žymiai stabilesni ir didesnė ligando dalis tenka jų suformavimui. Tad, vyraujant sistemoje Cu^{2+} akva-jonams, kurių $\lambda_{\text{max}} = 0,806\text{--}0,808 \mu\text{m}$, gaunamos suminio absorbcijos spektro charakteristikos, atitinkančios eksperimentinius 4.44 paveikslo duomenis. Taigi, visi eksperimentiniai duomenys, liečiantys silpnai rūgščius tirpalus, rodo, kad sistemoje elektrolizės metu susikaupia papildomas Cu(II) kiekis. Apie šio reiškinio priežastis bus kalbama žemiau.

Dabar apžvelgsime rezultatus eksperimentų, atliktų su praktiškai neutraliais (pH 6) tirpalais. Žemiau esančiame paveiksle yra pateiktos stacionarios voltamperogramos, išmatuotos po 4 valandų parengiamosios elektrolizės.



Pav. 4.45. Cu(II) redukcijos voltamperogramos po 4 valandų parengiamosios elektrolizės. Elektrodo sukimosi greičiai yra nurodyti prie atitinkamų kreivių. Intarpe yra parodyti ribinės srovės pokyčiai po minėtos elektrolizės.

4.17 ir 4.45 paveikslų palyginimas parodo, kad ribinės srovės po elektrolizės yra sumažėjusios; tai atsispindi ir 4.45 paveikslo intarpe. Šis rezultatas visiškai derinasi su priimtais įvaizdžiais apie Cu(I) junginių generaciją sistemoje.

Silpniau rūgščių tirpalų chronovoltamperogramos po elektrolizės taip pasikeičia nežymiai. Žemesnių katodinių poliarizacijų srityje, kur vyrauja Cu(II) redukcija, kreivių forma išlieka tokia pati. Kai kuriuos jų pokyčius galima pastebėti vandenilio skyrimosi srityje, kurioje kreivės supaprastėja, nes sumažėja maksimumų kiekis.

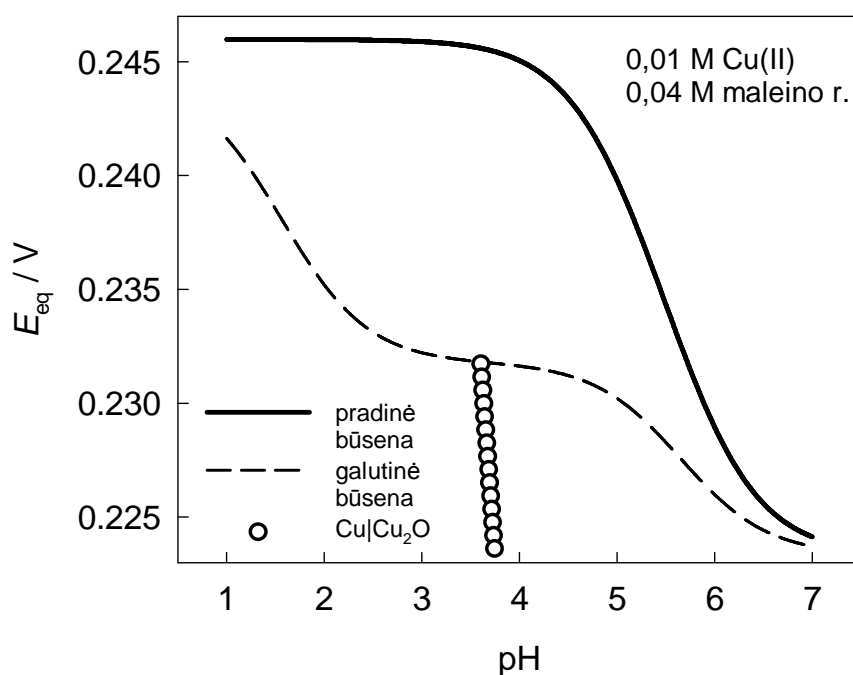
4.6. Rezultatų apibendrinimas

Dviejų sistemų elektrocheminių charakteristikų palyginimas leidžia padaryti kai kuriuos apibendrinimus. Pirmoji iš jų (sistema Cu|Cu(II), glicinas) pasižymi tuo, kad stabilūs Cu(I)-glicino kompleksai nėra žinomi, Cu(I) kiekis, susidarantis Cu(II) tirpalų kontakto su vario elektrodu metu ar elektrolizės eigoje, yra labai nežymus. Kadangi sistemos kompleksinimo laipsnis yra gana aukštas, susidarančių tarpinio oksidacijos laipsnio junginių kiekis yra keliomis eilėmis žemesnis negu, pavyzdžiui, CuSO₄ tirpaluose.

Šiuo požiūriu sistema Cu|Cu(II), maleino rūgštis iš esmės skiriasi. Kadangi Cu(I) maleatiniai kompleksai yra žymiai stabilesni už Cu(II) analogus, jų susidarymas iššaukia pusiausvyros $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^+$ poslinkį į dešinę ir taip yra skatinama Cu(I) generacija. Pusiausvyrų analizė parodo, kad šioje sistemoje yra įmanomi virsmai, kurių pasėkoje iki 90 % Cu(II) gali pavirsti tarpinio oksidacijos laipsnio produktais.

Minėti ypatumai sukelia tam tikrų problemų, susijusių su eksperimento metodika ir gautų rezultatų teorine interpretacija, kurios išryškėja jau pradinėse eksperimentų stadijose. Dauguma metodikų rekomenduoja, kad prieš pradėdant voltamperinių ar kitų charakteristikų registraciją, reikia palaukti, kol pereinamieji procesai elektrocheminėje celėje stabilizuojasi ir joje nusistovi

stacionari (geriausia – pusiausvyrinė) būseną. Glicino sistemoje tokią būseną iš esmės galima realizuoti. Jau ankstesni tyrimai parodė [44, 45], kad nepoliarizuotų vario elektrodo potencialai tirpaluose, kuriuose Cu_2O sluoksniai nesudaro, yra artimi pusiausvyriniams ir juos aprašo Nernsto lygtis. Nepaisant to, kad antrojo elektrono pernaša yra greitas procesas ($i_{02} \gg i_{01}$), dėl ypač žemos Cu(I) koncentracijos glicino tirpaluose Cu|Cu(I) redoks pora neturi pastebimos įtakos pusiausvyrai tarp vario elektrodo ir Cu(II) .



Pav. 4.46. Pusiausvyrinio potencialo priklausomybės nuo pH A būsenoje (ištinė linija), B būsenoje (punktūrinė linija) ir C būsenoje (taškai).

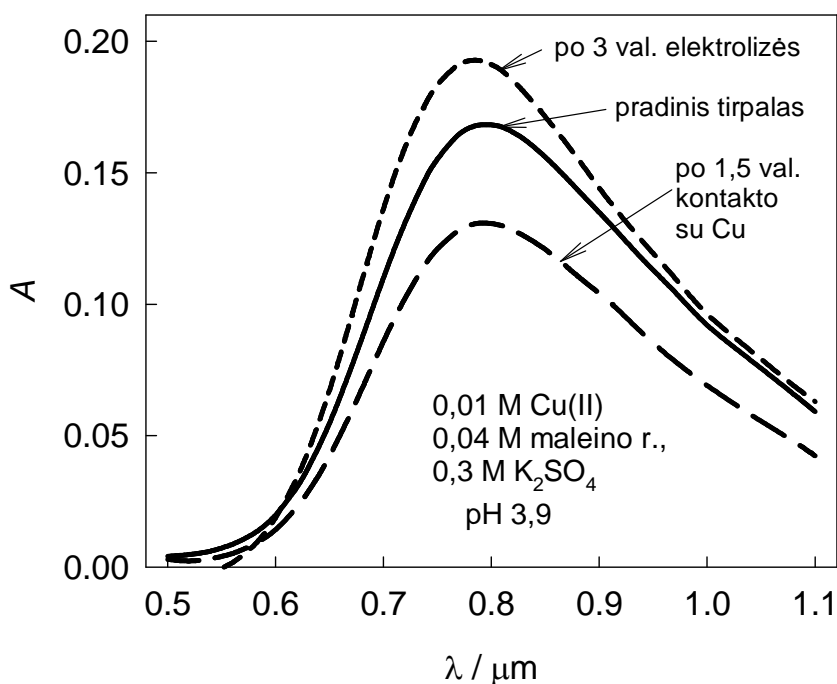
To paties negalima pasakyti apie maleino rūgšties tirpalus, kuriuose gali susidaryti žymus kiekis Cu(I) junginių, turinčių esminės įtakos pusiausvyroms. 4.46 paveiksle yra parodyta, kaip gali pasikeisti pusiausvyrinis šios sistemos potencialas E_{eq} , išotinant Cu(II) tirpalus Cu(I) junginiais. Duomenys yra gauti, naudojant metodus, aprašytus 4.4 skyriuje. Didžiausi E_{eq} pokyčiai atsiranda vidutiniškai rūgščiuose tirpaluose. Eksperimentų metu buvo nustatyta, kad įmerkus Cu elektrodą į deaeruatą 0,01 M Cu ir 0,04 M maleino rūgšties

tirpalą, kurio pH 3,9, atvirosios grandinės potencialas E_{oc} įgyja vertę, lygią 0,245 V. Tačiau palaipsniui jis mažėja ir po 10-15 minučių E_{oc} nukrenta iki ~0,233 V. Palyginus šiuos skaičius palyginsime su 4.46 pav. duomenimis, matome, kad elektrodo paviršiuje gana intensyviai vyksta aukščiau aprašyti procesai ir prieelektrodiniame sluoksnyje susidaro Cu(I) junginiai. Sukant elektrodą, t.y. maišant elektrolitą, E_{oc} dalinai atsistato.

Pateiktas pavyzdys parodo, kad redoks sistemos, kurias sukuria tarpinis produktas, yra aktyvios, sudaro konkurenciją kitoms redoks sistemoms, todėl jų ignoruoti negalima. Tai yra svarbu ir praktiniu požiūriu, nes atliekant eksperimentą atsiranda tam tikri metodiniai reikalavimai. Kadangi Cu(I) savaiminio susidarymo procesą yra gana sunku kontroliuoti, vario elektrodo kontakto su tiriamuoju tirpalu laiką τ reikėtų kiek galima sutrumpinti. Galimas ir kitas ribinis atvejis – padidinti kontakto laiką iki maksimumo, prisotinant tirpalą tarpiniais produktais. Siekiant suintensyvinti šį procesą, darbe buvo panaudota parengiamosios elektrolizės procedūra. Kadangi ji kartais duodavo neįprastus rezultatus, verta aptarti kai kurias jos ypatybes.

Ši procedūra, buvo planuojama taip, kad elektrocheminiuose virsmuose dalyvautų tik varį turinčios komponentės. Tam buvo pasirinktas gana žemas srovės tankis (žiūr. metodinę dalį). Taip pat buvo tikrinama, ar minėtomis sąlygomis ligandas nėra elektrochemiškai aktyvus. Kapiliarinės elektroforezės metodu buvo nustatyta, kad maleino rūgšties kiekis prieš ir po elektrolizės yra tas pats, taigi elektrodinėse reakcijose ji nedalyvauja. Nepaisant pasirinktų sąlygų, kai kuriais atvejais (pH 3,9) anodinių ir katodinių procesų balansas buvo pažeistas ir sistemoje kaupdavosi Cu(II) (žiūr. aukščiau). Papildomi tyrimai parodė, kad tai yra susiję su vario elektrodų pasyvacija, kuri slopina Cu(II) redukciją, pakeisdama ją kitu pašaliniu procesu, matomai vandenilio skyrimusi^{*)}. Šią išvadą patvirtina atitinkami tirpalų pH pokyčiai (4.39 pav.) bei kitų eksperimentų rezultatai. Užrašius tiriamojo tirpalo absorbcijos spektrą, po to buvo atliktos tokios procedūros. Pirmiausia tirpalas 1,5 val. buvo išlaikytas

^{*)} Tenka tik apgailestauti, kad tokie dalykai dažniausiai išaiškėja tik po to, kai jau būna atlikti gana didelės apimties eksperimentiniai darbai



Pav. 4.47. Pradinio tirpalo (sudėtis nurodyta) absorbcijos spektras ir jo pokytis po 1,5 val. trukmės kontakto su variu ir po 3 val. parengiamosios elektrolizės.

elektrolizės indelyje kontakte su vario elektrodais, bet neleidžiant srovės. Jo spektras parodo (4.47 pav.), kad Cu(II) koncentracija yra aiškiai sumažėjusi. Po to, kai per šį tirpalą 3 val. buvo leidžiama srovė, Cu(II) koncentracija ne tik atsistatė, bet ir dar daugiau išaugo. Gauti duomenys net tik paaiškina aukščiau pateiktus tyrimų rezultatus, bet ir atkreipia dėmesį į galimus parengiamosios elektrolizės trūkumus.

Palyginus dviejų sistemų tyrimų rezultatus, galima padaryti ir tam tikrų teorinių išvadų. Jei susidarančių Cu(I) kompleksų kiekis sistemoje yra nežymus, elektrocheminių virsmų kiekybiniam aprašymui pakankamai gerai tinka teorinis modelis, pateiktas 4.2 skyriuje. Šiuo atveju galima operuoti viršįtampio sąvoka, nes atviros grandinės sąlygomis galima pasiekti pusiausvyros ant vario elektrodo būseną, nesukeliant sistemoje kokių nors žymesnių jos sudėties pokyčių. Antra, šiuo atveju yra priimtina prielaida apie abiejų krūvio pernašos stadijų greičių lygybę ($i_1 = i_2$), kuri leidžia supaprastinti pagrindinę kinetinę lygtį. Daugiau informacijos apie šią problemą galima rasti

specialiai tam skirtam straipsnyje [127]. Pagaliau, analizuojant eksperimentinius duomenis, galima taikyti daugumą formaliosios elektrocheminės kinetikos lygčių, pakeičiant jose oksiduotos formos (laisvų metalo jonų) koncentraciją į bendrąją (suminę) metalo koncentraciją. Visa tai buvo gana sėkmingai panaudota, analizuojant Cu(II) glicinatinių kompleksų virsmus.

Sistemų, kuriose susidaro žymus kiekis tarpinio produkto, dauguma šių teiginių netinka. Analizuojant procesų, vykstančių pradinuose Cu(II) tirpaluose, virsmus, tenka pirmiausia skaitytis su tuo faktu, kad atvirosios grandinės potencialas aiškiai nėra pusiausvyrinis. Ši aplinkybė priverčia peržiūrėti kinetines lygtis, kuriuose figūruoja viršitampis. Kadangi pradinėje būsenoje atskirų redoks porų E_{eq} yra skirtingi, kiekvienos krūvio pernašos viršitampis yra kitoks. Dėl to, kad atskirų stadijų kinetinėse išraiškose η dydžiai nesutampa, nebegalima gauti (4.54) lygties. Be to ir prielaidos, kad $i_1 = i_2$, pagrįstumas šiuo atveju tampa abejotinu. Cu(II)-maleino rūgšties sistemos tyrimai, atlikti šiame darbe, rodo, kad bandymai ignoruoti išdėstytas aplinkybes neduoda gerų rezultatų. Kinetines lygtis galima būtų atitinkamai pertvarkyti, tačiau gautus pavidalus yra gana sunku panaudoti praktikoje dėl tam tikros informacijos trūkumo. Duomenys apie atskirų krūvio pernašos stadijų parcialines sroves yra labiausiai pageidaujami. Nors šiuo metu jų nustatymas dar yra gana sudėtinga problema, reikia tikėtis, kad vystantis eksperimento technikai tokia informacija taps prieinamesnė.

Matydami atlikto darbo trūkumus, vis dėlto tikimės, kad jo rezultatai bus naudingi, optimizuojant ir tobulinant konjuguotų redoks sistemų eksperimentinių tyrimų metodiką ir padės toliau vystyti tokių objektų teoriją.

4. IŠVADOS

1. Grįžtamųjų procesų, vykstančių maleino rūgšties tirpaluose, pusiausvyrinių charakteristikų nustatymui panaudotas rūgštinis-bazinis titravimas ir išvesta lygtis, aprašanti visą titravimo kreivę. Pritaikius ją eksperimentinių duomenų analizei, buvo gautos koncentracinės maleato protonizacijos konstantos: $\log \beta_1^H = 6,05$, $\log \beta_2^H = 7,48$. Nustatyta, kad foninio elektrolito (0,3 M K_2SO_4) priedai silpnina maleato anijono sąveiką su hidratuotais protonais ($\log \beta_1^H = 5,75$, $\log \beta_2^H = 7,30$).
2. Cu(II) maleatinių kompleksų stabilumui įvertinti pasiūlytas spektrofotometrinių duomenų analizės metodas, kuriame nesimetriškų parcialinių absorbcijos spektrų kiekybiniam aprašymui panaudotas pasiskirstymo dėsnis, išplaukiantis iš valdomo harmoninio osciliatoriaus teorijos. Nustatyta koncentracinė monoligandinio komplekso stabilumo konstanta tirpaluose su 0,3 M K_2SO_4 foniniu elektrolitu ($\log \beta_1 = 2,2$).
3. Sistemos Cu|Cu(II), glicinas tyrimai rodo, kad voltamperometrinių duomenų interpretacijai tinka formaliosios elektrocheminės kinetikos dėsningumai, aprašantys chemiškai sąveikaujančių dalelių difuzinį masės transportą bei stadijinį krūvio pernašos procesą. Nustatyta, kad monoligandinio komplekso redukcijos parametrai priklauso nuo foninio elektrolito prigimties: sekoje $Li^+ - Na^+ - K^+ - Cs^+$ pirmojo elektrono pernašos mainų srovės tankis mažėja, o katodinis krūvio pernašos koeficientas auga.
4. Nustatyta, kad formaliosios kinetikos lygtys patenkinamai aprašo sistemos Cu|Cu(II), maleino rūgšties stacionariąsias voltamperines charakteristikas, tačiau nestacionariųjų procesų atveju yra gaunami prieštaringi duomenys apie kinetinius parametrus.
5. Atlikus Cu(I) junginių susidarymo termodinaminę analizę ir įvertinus spektrofotometrinius bei elektrocheminės kvarco kristalo mikrogravimetrijos duomenis, nustatyta, kad sistemoje Cu|Cu(II), maleino rūgšties

yra galimi gilūs virsmai, kurių metu iki 90 % Cu(II) transformuojasi į Cu(I). Įvertinti Cu korozijos bei fazinių Cu₂O sluoksnių susidarymo greičiai, kurie abu yra tos pačios eilės (nmol cm⁻² s⁻¹) dydžiai.

6. Cu(I) generacijos intensifikacijai panaudota tirpalo parengiamosios elektrolizės procedūra ir nustatyta, kad jos efektas priklauso nuo tirpalo pH. Vidutiniškai rūgščiose terpėse dėl elektrodų pasyvacijos gali pakisti procesų balansas ir susidaryti papildomas Cu(II) kiekis.

LITERATŪRA

1. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии. Москва: Мир, 1965.
2. К. Феттер. Электрохимическая кинетика. Москва.: Химия, 1967.
3. З. Галюс. Теоретические основы электрохимического анализа. Москва: Мир, 1974.
4. D.D. Macdonald. Transient techniques in electrochemistry. New York, London: Plenum Press, 1977.
5. A.J. Bard, L.R. Faulkner. Electrochemical methods: Fundamentals and applications. New York: John Wiley, 2001.
6. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. Электрохимия. Москва.: Химия, 2001.
7. А.А. Сурвила. Электродные процессы в системах лабильных комплексов металлов. Вильнюс: Мокслас, 1989.
8. T. Berzins, P. Delahay. J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4205 (1953).
9. A.C. Testa, W.H. Reinmuth. Anal. Chem. **33**, 1320 (1961).
10. Я.П. Гохштейн, А.Я. Гохштейн. Докл. АН СССР. **128**, 985 (1959).
11. Я.П. Гохштейн, А.Я. Гохштейн. Ж. физ. хим. **34**, 1654 (1960).
12. D. S. Polcyn, I. Shain. Anal. Chem. **38**, 370 (1966).
13. Ю. В. Плесков, В.Ю. Филиновский. Вращающийся дисковый электрод. Москва, Ленинград: Наука, 1972.
14. М.Р. Тарасевич, Е.И. Хрущева, В.Ю. Филиновский. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. Москва: Наука, 1987.
15. Л.Н. Некрасов, Н.П. Березина. Докл. АН СССР. **142**, 855 (1962).
16. А.И. Молодов, Л.А. Янов, В.В. Лосев. Электрохимия. **12**, 513 (1976).
17. А.И. Молодов. Электрохимия. **13**, 1625 (1977).
18. А.В. Городынский, Л.Ф. Козин, С.Н. Нагибин. Электрохимия. **21**, 608 (1985).
19. S.H. Cadle, S. Bruckenstein. Anal. Chem. **43**, 932 (1971).
20. Y. Masayuki, K. Saburo, H. Tadao. Denki Kagaku. **51**, 310 (1983).
21. Y. Masayuki, K. Saburo, H. Tadao. Denki Kagaku. **51**, 460 (1983).

22. J. Vandenbruwaene, P. Kiekens, E. Temmerman. *Bull. Soc. chim. belg.* **92**, 935 (1983).
23. H.L. Hung, D.E. Smith. *J. Electroanal. Chem.* **11**, 237 (1966).
24. H.L. Hung, D.E. Smith. *J. Electroanal. Chem.* **11**, 425 (1966).
25. I. Ruzic, D.E. Smith. *J. Electroanal. Chem.* **57**, 129 (1974).
26. A.R. Despić, D.R. Jovanović, S.P. Bingulak. *Electrochim. Acta.* **15**, 459 (1970).
27. Р.А. Сливка, Д.И. Александрова, Б.М. Графов, Д.И. Лейкис. *Электрохимия.* **13**, 888 (1977).
28. А.А. Сурвила, А.А. Каткус. *Электрохимия.* **16**, 1806 (1980).
29. А.И. Маслий, Б.Я. Пирогов, А.Ж. Медведев. *Электрохимия.* **22**, 164 (1986).
30. A. Survila, V. Baliukienė. *Chemija (Vilnius).* **12**, 195 (2001).
31. J. Būdienė, A. Survilienė, A. Survila. *Russ. J. Electrochem.* **43**, 1294 (2007).
32. A. Survila, S. Kanapeckaitė, A. Survilienė. *J. Electroanal. Chem.* **501**, 151 (2001).
33. J. Būdienė, A. Survilienė, A. Survila. *Russ. J. Electrochem.* **40**, 394 (2004).
34. J. Būdienė, A. Survilienė, A. Survila. *Chemija (Vilnius).* **18**, 14 (2007).
35. Р. Моррисон, Р. Бойд. *Органическая химия.* Москва: Мир. 1974.
36. L.G. Sillen and A.E. Martel (Eds.) *Stability constants of metal-ion complexes. Special publications N 17 and 25.* London: Chemical Society, vol. 1, 1964, vol. 2, 1971.
37. R.M. Keefer. *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2329 (1946).
38. N.C. Li, E. Doody. *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4184 (1952).
39. N.C. Li, E. Doody. *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 221 (1954).
40. A.F. Pearlmuter, J. Stuehr. *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 858 (1968).
41. J.R. Pilbrow, S.G. Carr, T.D. Smith. *J. Chem. Soc. (A).* 723 (1970).
42. J. Halpern, H. Milants, D.R. Wiles. *J. Electrochem. Soc.* **106**, 647 (1959).
43. Э. Сконецки, С.Г. Бяллозор. *Электрохимия.* **16**, 1025 (1980).
44. А.А. Сурвила, Л.Б. Спудас. *Тр. АН ЛитССР. Сер. Б.* **5(126)**, 27 (1981).

45. A. Survila, A. Uksienė. *Sov. Electrochem.* **25**, 856 (1989).
46. Е.А. Максимюк, Г.С. Гинзбург. *Ж. общ. хим.* **26**, 1572 (1956).
47. В.С. Кублановский, Л.А. Пиршина, К.И. Литовченко. *Укр. хим. ж.* **46**, 1242 (1980).
48. В.С. Кублановский, Л.А. Пиршина, К.И. Литовченко. *Укр. хим. ж.* **47**, 27 (1981).
49. А.А. Сурвила. *Электрохимия.* **17**, 1235 (1981).
50. Д.Р. Юрвичюс, Л.Б. Спудас, А.А. Сурвила. *Тр. АН ЛитССР. Сер. Б.* **5(183)**, 27 (1983).
51. A. Survila, V. Uksienė. *Electrochim. Acta.* **37**, 745 (1992).
52. Р.Д. Милявичюс, Л.Б. Спудас, А.А. Сурвила. *Тр. АН ЛитССР. Сер. Б.* **2(159)**, 16 (1987).
53. Л.Б. Спудас, А.А. Сурвила. *Тр. АН ЛитССР. Сер. Б.* **2(135)**, 17 (1983).
54. M. Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution.* London: Pergamon Press. 1966, part 2. P. 386.
55. А. Сурвила, В. Уксене. *Электрохимия.* **29**, 225 (1993).
56. A. Survila, P. Kalinauskas, V. Uksienė. *Electrochim. Acta.* **38**, 2733 (1993).
57. A. Survila, P. Kalinauskas, E. Ivaškevič, W. Kutner. *Electrochim. Acta.* **42**, 2935 (1997).
58. A. Survila, P. Kalinauskas, V. Uksienė. *Chemija (Vilnius).* **9**, 51 (1998).
59. A. Survila, S. Kanapeckaitė, A. Survilienė. *J. Electroanal. Chem.* **501**, 151 (2001).
60. A. Survila, A. Survilienė. *Chemija (Vilnius).* **10**, 188 (1999).
61. A. Survila, A. Survilienė, G. Stalnionis. *Chemija (Vilnius).* **10**, 203 (1999).
62. A. Survila, P. Kalinauskas, I. Valsiūnas. *Chemija (Vilnius).* **10**, 275 (1999).
63. A. Survilienė, A. Survila. *Russ. J. Electrochem.* **38**, 1216 (2002).
64. A. Survila, P. Kalinauskas, I. Valsiūnas. *Russ. J. Electrochem.* **38**, 1068 (2002).
65. B. Millet, C. Fiaud, C. Hinnen, E.M.M. Sutter. *Corr. Sci.* **37**, 1903 (1995).
66. P. Kalinauskas, I. Valsiūnas, A. Survila, V. Jasulaitienė. *Mater. Sci.* **7**, 137 (2001).

67. A. Survila, P. Kalinauskas, I. Valsiūnas. *Chemija (Vilnius)*. **13**, 32 (2002).
68. E.M.M. Sutter, C. Fiaud, D. Lincot. *Electrochim. Acta*. **38**, 1471 (1993).
69. V. Baliukienė, A. Survilienė, A. Survila. *Chemija (Vilnius)*. **12**, 216 (2001).
70. A. Survila, A. Survilienė, S. Kanapeckaitė, J. Būdienė, P. Kalinauskas, G. Stalnionis, A. Sudavičius. *J. Electroanal. Chem.* **582**, 221 (2005).
71. Y.S. Chu, I.K. Robinson, A.A. Gewirth. *J. Chem. Phys.* **110**, 5952 (1999).
72. R. Babić, M. Metiko-Huković, M. Lančar. *Electrochim. Acta*. **44**, 2413 (1999).
73. F. Di Quatro, S. Piazza, C. Sunseri. *Electrochim. Acta*. **30**, 315 (1985).
74. U. Collisi, H-H. Strehblow. *J. Electroanal. Chem.* **210**, 213 (1986).
75. J. Gomez Becerra, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia. *Electrochim. Acta*. **33**, 613 (1988).
76. A.C. Cascalheira, L.M. Abrantes. *Electrochim. Acta*. **49**, 5023 (2004).
77. U. Stimming. *Electrochim. Acta*. **31**, 415 (1985).
78. J. Būdienė. Katodiniai procesai vario(II) ir oksirūgščių kompleksinių junginių tirpaluose. Daktaro disertacija. Vilnius, 2007.
79. V. Kačena, L. Matoušek. *Coll. Czech. Chem. Comm.* **18**, 294 (1953).
80. J. Koryta. In: *Progress in Polarography*. Ed. P. Zumman. New York: Interscience. 1962. Vol. 1. P. 291.
81. Y. Miyoshi, W.J. Lorenz. *Berichte phys. Chem.* **74**, 412 (1970).
82. R.M. Roat-Malone. *Bioinorganic chemistry*. Hoboken: Wiley, 2002.
83. M.F.C. Leal, C.M.G. van der Berg. *Aquat. Geochem.* **4**, 49 (1998).
84. T. Piatina, J.G. Hering. *ACS Morgan Symposium. Preprints of Extended abstracts*. Vol. 40, N. 2. P. 602-604, 2000.
85. J.W. Moffett, R.G. Zika, R.G. Petasne. *Anal. Chim. Acta*. **175**, 171 (1985).
86. M. Melnik, L. Macaskova, C.E. Holloway. *Coord. Chem. Rev.* **126**, 71 (1993).
87. M. A. Anwar, M. Iqbal, M.A. Qamar, M. Rehman, A.M. Khalid. *World J. Microbiol. Biotech.* **16**, 135 (2000).
88. В.Ф. Варгалюк, Ю.М. Лошкарев, В.А. Полонский. *Электрохимия*. **21**,

- 603 (1985).
89. В.Ф. Варгалюк, Ю.М. Лошкарев, В.А. Полонский, Н.В. Хорошавкина. *Электрохимия*. **22**, 1229 (1986).
90. В.В. Трофименко, В.П. Житник, Ю.М. Лошкарев. *Электрохимия*. **17**, 1644 (1981).
91. Э. Фишер, Г. Вернер. *π -комплексы металлов*. Москва: Мир, 1968.
92. М. Херберхольдт. *π -комплексы металлов*. Москва: Мир, 1975.
93. L.D. Pettit, D.S. Barnes. In: *Complexes of Transition Metals*. Berlin: Springer, 1972
94. Ю. И. Соловьев. *История химии*. Москва: Просвещение, 1976.
95. R. C. Weast (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Florida: CRC Press, 1981.
96. J. A. Dean (ed.). *Lange's Handbook of Chemistry*. New York: McGraw-Hill Book Co., 1992.
97. R. S. Singhal, P. R. Kulkarni, D. V. Rege. *Handbook of Food Quality and Authenticity*. Woodhead, Cambridge, 1997.
98. C. Jinge, C. Spandinger, *Flüssiges Obst*. **49**, 57 (1982).
99. Association of the Industry of Juices and Nectars from Friuts and Vegetables. *Code of Practice for Evaluation of Fruit and Vegetable Juices*. EU, Brussels, 1993.
100. H. Z. Lian, L. Mao, X. L. Ye, J. Miao. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **19**, 621 (1999).
101. T. J. Barden, M. Y. Croft, E. J. Murby, R. J. Wells. *J. Chromatogr.* **A785**, 251 (1997).
102. R. H. Evans, A. W. van Soestbergen, K. A. Ristow. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **67**, 1517 (1984).
103. A. Trifiro, G. Saccani., S. Gherardi, E. Vicini, E. Spotti, M. P. Previdi, M. Ndagijimana, S. Cavalli, C. Reschiotto. *J. Chromatogr.* **A770**, 243 (1997).
104. A. Negrusz, T. A. Tolhurst, P. W. Buehler, E. F. Woods, J. A. Crowell, B. S. Levine. *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* **20**, 3365 (1997).
105. S. Suarez-Luque, I. Mato, J. F. Huidobro, J. Simal-Lozano, J. C. Garcia-

- Monteagudo. Food Chem. **80**, 215 (2003).
106. I. Razmislevičienė, R. Baltruškonytė, A. Padarauskas, E. Naujalis, Chemija (Vilnius). **19**, 33 (2008).
107. L.J. Andrews, R.M. Keefer. J. Amer. Chem. Soc. 70, 3261 (1948).
108. L.J. Andrews, R.M. Keefer. J. Amer. Chem. Soc. 71, 2379 (1949).
109. R.M. Keefer, L.J. Andrews, R.E. Kepner. J. Amer. Chem. Soc. 71, 2381 (1949).
110. J.K. Hurst, R.H. Lane. J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1703 (1973).
111. N. Navon, A. Masarwa, H. Cohen, D. Meyerstein. Inorg. Chim. Acta. **261**, 29 (1997).
112. P. Kamau, R.B. Jordan. Inorg. Chem. **41**, 884 (2002).
113. J.M. Peacock, J.C. James. J. Chem. Soc. 2233 (1951).
114. M. Yasuda, K. Yamasaki, H. Ortaki. Bull. Chem. Soc. Japan. **33**, 1067 (1960).
115. T. Nozaki, T. Mise, K. Higaki. Nippon Kagaku Zasshi. **88**, 1168 (1967).
116. K. Gora, E. Kyuno, R. Tsuchiya. Bull. Chem. Soc. Japan. 41, 2624 (1968).
117. О.Г. Жендарева, З.С. Мухина. Анализ гальванических ванн. Москва: Химия, 1970.
118. В.В. Boukamp. Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS). Users Manual. University of Twente, 1989.
119. С.В. Davies. Ion Association. London: Butterworths, 1962.
120. J.N. Butler. *Ionic equilibrium (a mathematical approach)*. Massachusetts: Reading, 1964.
121. Справочник химика. Т. 3. Ред. Б.П. Никольский, О.Н. Пирогов, М.Е. Позин и др. Москва, Ленинград: Химия, 1964.
122. Краткий справочник физико-химических величин. Ред. К.П. Мищенко, А.А. Равель. Москва, Ленинград: Химия, 1965.
123. С. Akilan. Thermodynamic and related studies of aqueous copper(II) sulfate solutions. PhD Thesis. Murdoch University, Western Australia. 2008.

124. A. Survila, V. Paliukienė. *Chemija (Vilnius)*. **12**, 195 (2001).
125. A. Lasia. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications.
In: *Modern aspects of electrochemistry*. B.E. Conway, J. Bockris and R.E. White (Eds.). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, , vol. 32, p.143, 1999.
126. M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Paić, *J. Appl. Electrochem.* **30**, 617 (2000).
127. A. Survila, P.V. Stasiukaitis. *Chemija (Vilnius)*. **8**, 31 (1997).

MOKSLINIŲ DARBŲ SĄRAŠAS

Svarbiausi disertacinio darbo rezultatai atspausdinti šiuose moksliniuose žurnaluose ir pristatyti tarptautinėje konferencijoje:

1. Julija Uljanionok, Arvydas Survila. *Effect of the nature of supporting electrolyte on the electroreduction kinetics of Cu(II)-glycine complexes in slightly alkaline medium*. Chemija (Vilnius). 2008. Vol. 19. No. 1. P. 20-24.
2. Julija Uljanionok, Arvydas Survila. *Effect of supporting sulphate electrolyte on equilibrium characteristics of Cu(II) and maleic acid solutions*. Chemija (Vilnius). 2009. Vol. 20. No. 2. P. 84-88.
3. Julija Uljanionok, Aldona Jagminienė, Arvydas Survila. *Spektrophotometric investigation of the formation of Cu(II)-maleic acid complexes*. Chemija (Vilnius). 2009. Vol. 20. No. 2. P. 89-92.

Pranešimas konferencijoje

1. J. Uljanionok, A. Survila. *Redox processes in the Cu/Cu(II), Cu(I), maleic acid system*. 10-th Conference "Advanced Materials and Technologies". 27- 31 August 2008, Palanga, Lithuania.

SUMMARY

A comparative investigation of electrochemical characteristics of two complex systems, viz. Cu|Cu(II), glycine and Cu|Cu(II), maleic acid, was carried out. The equations were obtained for quantitative description of pH-metric and spectrophotometric data, which were used for determination of equilibrium characteristics in Cu(II)-maleic acid solutions. Thermodynamic analysis shows that deep changes are possible in this system resulting in 90 % transform of Cu(II) into Cu(I). The rates of Cu corrosion and Cu₂O formation are estimated to be of the same order (nmol cm⁻² s⁻¹).

Regularities of formal electrochemical kinetics, which account for the mass transport of chemically interacting particles and for step-wise charge transfer process, are suitable for interpretation of voltammetric data of the Cu|Cu(II), glycine system. Kinetic parameters Cu(II) glycinate complex depend on the nature of the supporting electrolyte: the exchange current density decreases and the cathodic charge transfer coefficient increases in the sequence: Li⁺ - Na⁺ - K⁺ - Cs⁺.

To enhance the Cu(I) generation in maleic acid system, the pre-electrolysis procedure was applied. It was found that its effect depends on solution pH.

Applied theoretical model describes satisfactorily the steady-state voltammetric characteristics of Cu|Cu(II), maleic acid system, but some contradictory results were obtained in the case of time-dependent processes. Theoretical and experimental problems to be solved are discussed.