

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO
CHEMIJOS INSTITUTAS

Virginija Kepenienė

**CHEMINIO VARIAVIMO SISTEMŲ, Cu(II) LIGANDAIS
NAUDOJANT HIDROKSIKARBOKSIRŪGŠTIS, YPATUMŲ
TYRIMAS**

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2012

Disertacija rengta 2004–2012 metais Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institute.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Eugenijus Norkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)

TURINYS

1. ĮVADAS	5
2. LITERATŪROS APŽVALGA	8
2.1. Cheminės metalizacijos bendrieji dėsniumai	8
2.2. Formaldehidiniai cheminio variavimo tirpalai	10
2.2.1. Autokatalizinės Cu(II) jonų redukcijos formaldehidu bendrieji dėsniumai	10
2.2.2. Autokatalizinės Cu(II) jonų redukcijos formaldehidu mechanizmas	12
2.2.3. Šarminių cheminio variavimo sistemų, Cu(II) jonų ligandais naudojant ekologiškai nekenksmingus junginius, kinetika	14
2.2.4. Formaldehido pusiausvyros šarminiuose tirpaluose	17
2.2.5. Formaldehido anodinė oksidacija ant vario, šarminėse cheminio variavimo sistemose	19
2.3. Cu elektrodo tikrojo paviršiaus ploto matavimai ir nusodintų dangų struktūra	21
2.4. Elektrocheminės kvarco kristalo mikrogravimetrijos bendrieji principai	24
2.5. Aplinkai nekenksmingi Cu(II) jonų ligandai cheminio variavimo sistemose	26
2.5.1. Cu(II) kompleksai su citrinų rūgštimi	27
2.5.2. Cu(II) kompleksai su vyno rūgštimi	28
2.5.3. Cu(II) kompleksai su polihidroksiliais junginiais: alditoliais, gliceroliu ir sacharoze	31
3. METODIKA	34
3.1 Reagentai ir tirpalų paruošimas	34
3.2 Spektrofotometriniai tyrimai	34
3.3 Elektrodo paruošimas ir cheminis variavimas	35
3.4 Cu tikrojo paviršiaus ploto matavimas	35
3.5 Voltamperiniai matavimai	37

3.6 Elektrocheminė kvarco kristalo mikrogravimetrija	37
4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	39
4.1. Pusiausvyros šarminiuose Cu(II) – citrato tirpaluose	39
4.2. Vario nusodinimo iš citratinių cheminio variavimo tirpalų kinetika	44
4.3. Pusiausvyros šarminiuose Cu(II)-D-, L- ir DL-tartratų tirpaluose	54
4.4. Cheminis variavimas iš šarminių formaldehidinių D-, L- ir DL-tartratinų cheminio variavimo tirpalų	65
4.4.1. Vario nusodinimo iš D-, L- ir DL-tartratinų tirpalų priklausomybė nuo pH, temperatūros ir ligando izomero	65
4.4.2. Vario elektrodo mišrusis potencialas	71
4.4.3. Vario dangų tikrasis paviršiaus plotas	76
4.4.4. Formaldehido anodinė oksidacija ant Cu	82
4.5. Priedų įtaka autokatalizinei Cu(II) jonų redukcijai	94
4.6. Cheminio variavimo sistemų su įvairiais ligandais palyginimas	96
IŠVADOS	99
LITERATŪROS SĄRAŠAS	101
PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA	109
PADĖKA	110

1. ĮVADAS

Cheminio variavimo tirpalai bei cheminio variavimo procesai tiriami jau nuo XX a. vidurio iki šių dienų, ieškant vis efektyvesnių parametrų dangų funkcinėms bei dekoratyvinėms savybėms pagerinti. Cheminio variavimo procesai plačiai paplitę elektronikoje, spausdinimo plokščių gamyboje, metalizuojant keramiką, stiklą, plastikus. Be to šiuo metu stebimas tolesnis cheminio variavimo procesų panaudojimas moderniose technologijose, būtent silicio ar ant jo paviršiaus nusodintų kitų elementų ar junginių padengimas cheminiu variu.

Nors pagrindinės cheminio variavimo tirpalo sudedamosios dalys išlieka tos pačios: vario(II) druskos tirpalas, kaip Cu(II) jonų šaltinis, ligandas, neleidžiantis vario(II) jonams iškristi į nuosėdas aukštesnių pH verčių tirpaluose, reduktorius, redukuojantis Cu (II) jonus iki metalinio vario, tačiau pastaruoju metu vis didesnis dėmesys krypta ne tik į nusodinamų dangų funkcionalumą, bet ir į ekologiškai nekenksmingus ar mažiau kenksmingus technologinius procesus, pvz., vykdoma ekologiškai nekenksmingų ligandų paieška.

Labiausiai paplitęs Cu(II) ligandas šarminiuose cheminio variavimo tirpaluose yra etilendiamintetraacto rūgštis (EDTA). Šis ligandas pasižymi ne tik puikiomis kompleksinančiomis savybėmis, bet ir kelia pavojų aplinkai, kadangi su sunkiųjų metalų jonais sudaro labai patvarius ir sunkiai biologiškai suyrančius kompleksus plačiame pH intervale. Dėl šios priežasties vis daugiau dėmesio skiriama ekologiškai nekenksmingų ligandų, kurie galėtų pakeisti EDTA cheminio variavimo tirpaluose, paieškoms ir tyrimams. Kaip alternatyva šiuo metu siūlomos dvi cheminių junginių klasės t.y. alditoliai (polihidroksiliai alkoholiai) ir hidroksikarboksirūgštys.

Šio darbo eksperimentinių tyrimų objektas hidroksikarboksirūgščių, būtent – citrinų rūgšties ir vyno rūgšties D-, L-, ir DL-izomerų, panaudojimas ligandais cheminio variavimo tirpaluose.

Pagrindiniai tyrimai buvo atliekami 10, 20 ir 30°C temperatūros tirpaluose, kurių pH buvo nuo 12,0 iki 13,25.

Darbe taip pat buvo tirtos Cu(II)-citrato ir Cu(II)-tartrato kompleksų pusiausvyros įvairaus šarmingumo tirpaluose.

Darbe buvo nustatytas autokatalizinės Cu(II) redukcijos greitis, ištirta pH, temperatūros ir ligandų prigimties įtaka cheminio variavimo proceso kinetikai, apibūdintas gautų dangų tikrasis paviršiaus plotas, atlikti Cu elektrodo mišriojo potencialo matavimai vario dengimosi metu. Ciklinės voltamperometrijos metodu tirta HCHO anodinė oksidacija ant elektrochemiškai ir chemiškai nusodinto vario elektrodo.

Darbo tikslas: ištirti cheminio variavimo sistemas ir jose vykstančius procesus, vario(II) jonų ligandais naudojant ekologiškai nekenksmingas hidroksikarboksirūgštis.

Uždaviniai:

1. Ištirti arba patikslinti pusiausvyras šarminiuose formaldehidiniuose cheminio variavimo tirpaluose, Cu(II) jonų ligandais naudojant citrinų rūgštį ir vyno rūgštis D-, L- ir DL-izomerus.
2. Ištirti cheminio variavimo tirpalų stabilumą, pH ir ligando koncentracijos įtaką cheminio variavimo proceso greičiui ir nusodinamoms dangoms, ligandu naudojant citrinų rūgštį.
3. Ištirti temperatūros, pH ir ligando prigimties įtaką cheminio variavimo proceso greičiui ir nusodintoms Cu dangoms, ligandu naudojant D-, L-, ir DL-vyno rūgštis izomerus.
4. Atlikti elektrochemiškai ir chemiškai padengtų Cu elektrodo tikrojo paviršiaus ploto matavimus.
5. Ištirti formaldehido anodinės oksidacijos parametrus ant chemiškai nusodintų dangų, ligandais naudojant vyno rūgštis izomerus.

Darbo naujumas ir aktualumas:

Cheminio variavimo sistemose panaudoti du nauji Cu(II) jonų ligandai t.y. citrinų rūgštis ir vyno rūgšties D-izomeras. Atliktų tyrimų duomenys rodo, kad minėti ligandai sėkmingai gali būti naudojami cheminio variavimo sistemose, kur reduktoriumi naudojamas formaldehidas.

Apskaičiuotas Cu(II) pasiskirstymas kompleksais citratiniuose cheminio variavimo tirpaluose ir nustatyta Cu(II)-citrato kompleksų sudėtis praktiniame cheminio variavimo tirpale.

Ištirta autokatalizinė Cu(II) jonų redukcija formaldehidu citratiniuose ir tartratiniuose cheminio variavimo tirpaluose.

Darbas aktualus ekologiniu bei technologiniu požiūriu, kadangi vario dangas su skirtingu paviršiaus išsivystymu galima nusodinti kambario temperatūroje. Didelis paviršiaus plotas aktualus tiriant katalizines vario savybes biokuro elementuose, o lygių paviršių dangos reikalingos mikroelektronikoje. Naudoti ligandai šarminėje terpėje sudaro pakankamai patvarius kompleksus su Cu(II) jonais bei yra ekologiškai nekenksmingi, kadangi gamtinėmis sąlygomis su sunkiųjų metalų jonais šie ligandai sudaro nedidelio patvarumo kompleksus, lengvai biologiškai suyra ir mažiau teršia aplinką.

Ginamieji teiginiai:

1. Citrinų ir vyno rūgštys yra tinkami Cu(II) jonų ligandai šarminiuose cheminio variavimo tirpaluose.
2. Autokatalizinė Cu(II) jonų redukcija formaldehidu, Cu(II) ligandais naudojant citrinų arba vyno rūgštis, galima šarminiuose pH 12,0 – 13,0 tirpaluose.
3. Gautų vario dangų tikrasis paviršiaus plotas priklauso nuo cheminio variavimo tirpalų pH, temperatūros ir naudojamo ligando prigimties.

Darbo rezultatai publikuoti 2 straipsniuose ir pristatyti 3 konferencijose.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1. Cheminės metalizacijos bendrieji dėsniniai

Cheminio metalų nusodinimo procesas patrauklus tuo, kad leidžia suformuoti metalų ar jų lydinių sluoksnius ant įvairių paviršių, nenaudojant išorinės elektros srovės, o panaudojant chemines oksidacijos-redukcijos reakcijas tarp metalo jonų ir tirpale esančio reduktoriaus. Tai ypač aktualu metalizuojant dielektrikus (plastiką, keramiką, stiklą ir kt. elektrai nelaidžias medžiagas) ar puslaidininkius, kur tiesioginis elektrocheminis metalo nusodinimas neįmanomas. Taip pat svarbi šių procesų ypatybė yra ta, kad pats nusėdantis metalas yra vykstančios reakcijos katalizatorius, todėl tokie procesai vadinami autokataliziniais [1 – 4].

Autokatalizinės metalų jonų redukcijos tirpalus bendru atveju sudaro:

- nusodinamo metalo jonai (M^{n+});
- ligandas, su kuriuo metalas (M^{n+}) sudaro pakankamai patvarius kompleksus;
- reduktorius;
- įvairūs priedai (buferuojantys, stabilizuojantys, greitinantys ir kt.) [1, 2].

Ligandai, naudojami autokatalizinės metalų jonų redukcijos tirpaluose, turi tenkinti keletą reikalavimų:

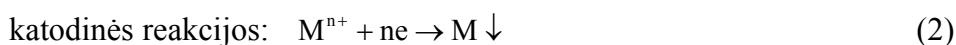
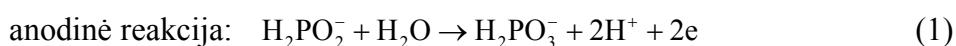
- su M^{n+} jonais sudaryti patvarius ir tirpius kompleksus;
- tirpalai su naudojamu ligandu turi būti stabilūs;
- ligandas turi nereaguoti su reduktoriumi;
- ligandai taip pat neturi būti autokatalizinės metalų jonų redukcijos reakcijos kataliziniais nuodais [1].

Autokataliziniuose metalų jonų redukcijos tirpaluose reduktoriais naudojamos medžiagos, kurių molekulėse yra ryšys tarp vandenilio ir anglies

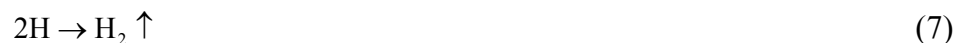
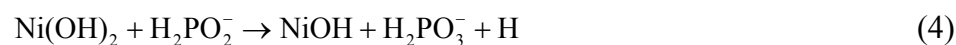
(HCHO, formaldehidas), tarp vandenilio ir azoto (N₂H₄, hidrazinas), tarp vandenilio ir fosforo (H₂HPO₂⁻, hipofosfitas), tarp vandenilio ir boro atomų (BH₄⁻, borhidrido (tetrahydroborato) jonas ir aminoboranai). Manoma, kad ryšių tarp šių elementų nutraukimas ir vandenilio atomo atskėlimas yra lemiamas faktorius reduktoriaus oksidacijos reakcijose [4].

Van den Meerakker viename straipsnyje [5] pateikia keturis, jau anksčiau kitų mokslininkų aprašytus, vandenilio išsiskyrimo mechanizmus:

1) „grynas elektrocheminis“ mechanizmas [6]:



2) „metalo hidroksido“ mechanizmas [7]:



3) „hidrido jono“ mechanizmas [8]:



(RH – formaldehidas arba hipofosfitas)

4) „atominio vandenilio“ mechanizmas [9]:



(RH – formaldehidas, hipofosfitas arba borhidridas)

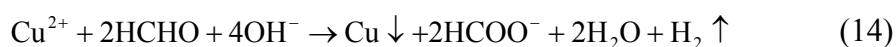
2.2. Formaldehidiniai cheminio variavimo tirpalai

Cheminio variavimo tirpalai, kuriuose reduktoriumi naudojamas formaldehidas, žinomi jau daugiau nei 60 metų ir yra plačiai naudojami praktikoje. Be formaldehido, cheminio variavimo tirpalų reduktoriais literatūroje minimi natrio hipofosfitas [7, 8, 10, 11], mažiau populiarius borhidridas [9, 12], Co(II) kompleksiniai junginiai [13 – 15], glioksolio rūgštis [16 – 18], tačiau, matyt plačiausiai naudojamu reduktoriumi cheminio variavimo tirpaluose išlieka formaldehidas [1, 8, 19 – 23]. Nors cheminis variavimas iš šarminių formaldehidinių tirpalų praktiškai naudojamas ir tiriamas pakankamai seniai, tačiau šio objekto tyrimas išlieka aktualiu, nes vis dar nėra tiksliai žinomi visi šio proceso mechanizmo ir kinetikos ypatumai.

2.2.1. Autokatalizinės Cu(II) jonų redukcijos formaldehidu bendrieji dėsniumai

Autokatalizinė Cu(II) jonų redukcija formaldehidu vyksta šarminėje terpėje, tirpalo pH kambario temperatūroje turi būti ne mažiau 11, nes formaldehido anodinė oksidacija pakankamu greičiu vyksta tik pakankamai šarminėje terpėje. Vadinasi tirpale esantys vario(II) jonai turi būti užkompleksinti t.y. susijungę su ligandais, kurie turi tenkinti 2.1. skyriuje minėtus reikalavimus ligandams ir neleisti iškristi vario(II) hidroksido nuosėdoms. Atsižvelgiant į tai, kad Cu(OH)₂ tirpumo sandauga apie 10⁻¹⁹ [24, 25, 26], galima apskaičiuoti, kad neužkompleksintų Cu(II) jonų koncentracija neturi viršyti 10⁻¹³–10⁻¹⁵, kai tirpalo pH atitinkamai lygus 11–13 [1].

Autokatalizinės Cu(II) jonų redukcijos formaldehidu šarminėje terpėje reakcijos lygtį pirmasis pasiūlė Lukes [8]:

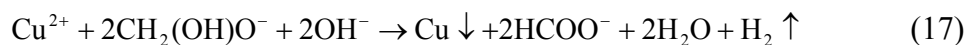


Kadangi formaldehidas tirpdamas vandenyje hidratuojasi sudarydamas metandiolį (15), o šis, būdamas silpna rūgštimi disocijuoja, taigi šarminiuose tirpaluose formaldehidas egzistuoja metandiolio ir jo anijono pavidalu (15) [19]:



Poliarografiškai kelių autorių nustatyta formaldehido hidratacijos (15) konstanta lygi $2,3 \cdot 10^3$ [27, 28]. Metandiolio deprotonacijos (16) konstanta (pK) buvo nustatyta keliais tyrimų metodais: konduktometriškai $pK = 13,3$ [29], 13,4 ir 13,6 poliarografiškai [28, 30] bei 13,1 ^{13}C BMR (branduolių magnetinio rezonanso) metodu [31].

Manoma, kad Cu(II) jonų autokatalizinės redukcijos reakcijoje dalyvauja metandiolio anijonas, tuomet (14) lygtis būtų atitinkamai lygi (17) [1]:



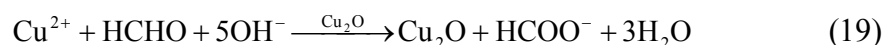
Eksperimentiškai įrodyta, kad cheminio variavimo reakcijos metu išsiskyrusio vandenilio ir nusėdusio vario molių santykis ≈ 1 , o vienam moliui Cu(II) redukcijos formaldehidu susinaudoja ~ 4 mol šarmo [8, 32, 33]. Rezultatai atitinka (14) reakcijos stochiometriją.

Taip pat iš lygties (14) matyti, kad vienam moliui Cu(II) suredukuoti reikia dviejų molių HCHO, tačiau praktiniuose tirpaluose naudojamas formaldehido perteklius, nes nustatyta, kad šarminiuose tirpaluose, reaguojant HCHO ir NaOH ir esant aukštesnėms temperatūroms (40-70°C), vyksta Cannizzaro reakcija [19, 34]:



Iš literatūros žinoma, kad šios reakcijos nekatalizuoja metalinis varis, todėl manoma, kad Cannizzaro ir Cu(II) redukcijos formaldehidu reakcijos tarpusavyje nesusiję [34, 35].

Dar vienas procesas, galimas cheminio variavimo metu – vario paviršiaus pasyvacija. Vaškelis [36] nustatė, kad pasyvacinę plėvelę sudaro Cu₂O, kuris susidaro dėl vario paviršiaus kontakto su oru, mažo tirpalų pH ir padidintos temperatūros. Tyrimai parodė, kad Cu₂O susidarymo reakcija yra autokatalizinė ir vyksta ant Cu₂O paviršiaus [36]:



2.2.2. Autokatalizinės Cu(II) jonų redukcijos formaldehidu mechanizmas

Pastaruoju metu, literatūroje cheminio variavimo procesas nagrinėjamas kaip dviejų elektrocheminių reakcijų suma. Tokias sistemas aprašo mišraus potencialo ($E_{\text{mišr}}$) teorija [37, 38]. Cu(II) redukcijos formaldehidu mechanizmą, susidedantį iš anodinių ir katodinių elektrocheminių reakcijų, tyrė Van den Meerakker [5].

Pagal van den Meerakker, galimi anodiniai procesai:

a) metalo katalizuojamas dehidrinimas (vandenilio atskilimas)



b) susidariusio ant metalo paviršiaus radikalo R oksidacija



c) priklausomai nuo metalo prigimties, susidariusio vandenilio atomų oksidacija



arba jų rekombinacija



Pagal van den Meerakker, galimi katodiniai procesai:

a) metalo jonų redukcija



b) vandenilio jonų redukcija



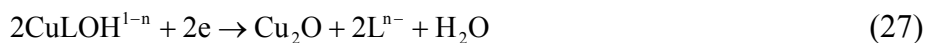
Tuo pačiu principu, cheminės metalizacijos procesą tyrinėjo Paunovic [39]:



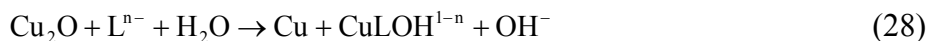
Autorius eksperimentiškai nustatė, kad cheminio variavimo sistemos potencialas yra labai artimas mišriam potencialui, kuomet atskirų katodinės ir anodinės reakcijų srovės yra lygios $i_{\text{M}}^{\rightarrow} = i_{\text{Red}}^{\leftarrow}$, ir neprieštarauja mišraus potencialo teorijai.

Mišraus potencialo teoriją taip pat nagrinėjo Vaškelis [40]. Esant susietiems katodiniams ir anodiniams procesams, kai sistemoje nėra išorinės srovės, sistema būna stacionarioje būsenoje, t.y., kai $|i_{\text{k}}| + |i_{\text{a}}|$ ir $i_{\text{k}} + i_{\text{a}} = 0$, metalas įgauna mišrų potencialą $E_{\text{mišr}}$.

Jusys su bendradarbiais elektrocheminės kvarco kristalo mikrogravimetrijos (EKKM) metodu tyrė cheminio variavimo sistemas su įvairiais Cu(II) jonų ligandais, iškėlė hipotezę, kad cheminio vario išsikrovimas gali vykti susidarant tarpiniam produktui – Cu₂O [41, 42]:



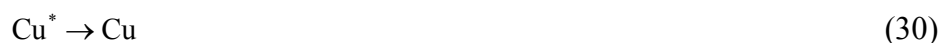
toliau Cu₂O disproporcionuoja:



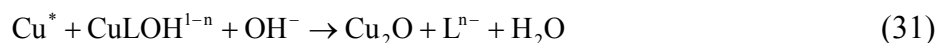
Taip pat autoriai mano, kad Cu₂O redukcija vyksta per tarpinę stadiją – atominio vario susidarymą:



kuris įsiterpia į vario kristalitus

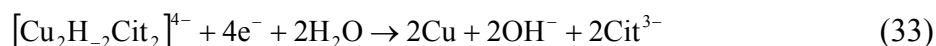
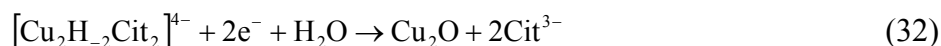


arba reaguoja su Cu(II):

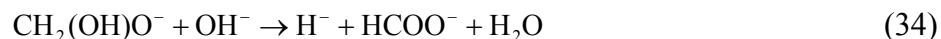


Šiai hipotezei pagrindą davė ankstesni autorių EKKM tyrimai [43].

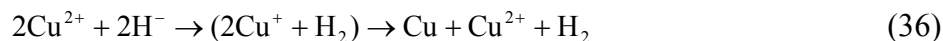
Eskhult su bendradarbiais tirdami 0,4 M CuSO₄ ir 1,2 M citrato sudėties šarminį tirpalą, elektrocheminiais [44, 45] metodais padarė prielaidą, kad varis(II) išsikrauna ne iš karto, bet per Cu₂O. EKKM tyrimai parodė, kad Cu₂O nusėdimas prasideda apie -0,3 V. Kai potencialas neigiamesnis nei -0,5 V prasideda Cu nusėdimas [44]:



Lukes pasiūlė Cu(II) redukcijos mechanizmą, kur tarpinis produktas – hidrido jonai (H⁻), susidarę metandiolio oksidacijos metu [8]:



Hidrido jonai redukuoja Cu(II) iki metalinio vario arba iki Cu(I), kuris vėliau disproporcionuoja:



Šis Lukes siūlomas mechanizmas atitinka išsiskiriančio vandenilio ir nusėdusio vario stochiometriją.

2.2.3. Šarminių cheminio variavimo sistemų, Cu(II) jonų ligandais naudojant ekologiškai nekenksmingus junginius, kinetika

Procesus, vykstančius cheminio variavimo tirpaluose, įtakoja tirpalo sudėtis, jo šarminumas, temperatūra, naudojamo ligando prigimtis ir kai kurie kiti faktoriai.

Cheminio nusėdimo greitis dažniausiai išreiškiamas μm/h [2]. Esant pastoviai temperatūrai, variavimo greitis žymiai priklauso nuo Cu(II) ir HCHO koncentracijų bei tirpalo pH [1]. Priklausomai nuo reaguojančių medžiagų koncentracijų cheminio vario nusėdimo greičio empirinė lygtis išreiškiama [2, 46, 47]:

$$v = k[\text{Me}^{n+}]^a + [\text{Red}]^b + [\text{OH}^-]^c [\text{L}]^d \exp \frac{E(T - 323)}{323RT} \quad (37)$$

Cheminio variavimo tirpalų pH ženkliai įtakoja variavimo greitį. Didinant tirpalų pH nuo 12 iki 12,7, ligandais naudojant tartratą ir sacharozę, cheminio vario nusėdimo greitis didėja, o tirpalų pH padidinus iki 13 ir daugiau variavimo greitis sumažėja arba stebima elektrodo paviršiaus pasyvacija [1, 48, 49]. Literatūroje taip pat yra duomenų apie L-tartrato pasyvaciją pH 12 tirpale [50]. Tuo tarpu Cu(II) ligandais naudojant ksilitolį, D-manitolį ir D-sorbitolį didžiausias variavimo greitis pasiekiamas būtent esant aukštesnėms 13,2-13,7 pH vertėms [51]. Gliceroliniuose cheminio variavimo tirpaluose pH didinimas nuo 12 iki 13 lemia vario nusėdimo greičio mažėjimą [1]. Ohno tyrinėdamas polihidroksilių alkoholių cheminio variavimo sistemas nustatė, kad variavimo greitis mažėja –OH grupių skaičiui ligande didėjant nuo 4 iki 6 [52].

[53] autoriai tyrė Cu elektrodo paviršiaus ploto įtaką cheminio variavimo proceso greičiui tirpalų, turinčių kvadrolo ir L- bei DL-tartratų ligandus, ir nustatė, kad L-tartrato tirpaluose, esant mažoms R_f (~2-3) vertėms, proceso greitis didėja didėjant pH. Tai aiškinama anodinės formaldehido oksidacijos reakcijos greičio didėjimu, didėjant tirpalo pH. Tuo tarpu DL-tartrato tirpaluose stebima koreliacija tarp Cu paviršiaus ploto ir nusėdimo greičio: didžiausias nusėdusios Cu dangos paviršiaus plotas gaunamas esant didžiausiam nusodinimo greičiui. Abiejų parcialinių cheminio variavimo proceso reakcijų greitį įtakoja elektrodo plotas. Nuo 12,3 iki 12,7 pH DL-tartrato tirpaluose didėjant paviršiaus plotui anodinė proceso reakcija pagreitėja labiau negu katodinė, o potencialas įgauna 100-150 mV neigiamesnę vertę, lyginant su kitų ligandų, taip pat ir L-tartrato tirpalais.

Tiriant ligandų įtaką cheminio variavimo procesui, ekologiški ligandai autorių paprastai lyginami su anksčiau dažniausiai naudotais Cu(II) jonų ligandais, tokiais kaip EDTA (etilendiamintetraacto rūgštis), kvadrolas (N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroksipropil))-etilendiaminas), CDTA (*trans* – cikloheksan –1,2 – diamintetraacto rūgštis) ar NTA (nitrilotriacto rūgštis).

Tirdami Cu(II) redukcijos procesus, autoriai [41] sudarė tokią vario jonų ligandų įtakos cheminio variavimo greičio mažėjimui seką: NTA > kvadrolas > glicerolis > L(+)-tartratas ~ sacharozė > DL(±)-tartratas.

Paunovic [54] atliko tyrimus su keturiais skirtingais ligandais: EDTA, CDTA, kvadrolu ir tartratu, nustatė, kad cheminio variavimo greitis šių ligandų tirpaluose priklauso nuo kompleksų patvarumo ir išdėstė juos tokia tvarka: tartratas < EDTA < kvadrolas < CDTA.

Vaškelis su bendraautoriais [55] tyrė glicerolio, TEA (trietanolaminas), ir EDTA, kaip Cu(II) ligandų įtaką cheminio vario nusėdimo greičiui ir padarė išvadą, kad vario nusėdimo greitis didėja mažėjant Cu(II) kompleksų patvarumui.

Optimalus tartrato/Cu(II) molinis santykis nustatytas cheminio variavimo sistemose yra ~ 3 ir negali būti mažesnis už 2, kad nesusidarytų Cu(OH)₂ [1]. Gliceroliui ir ksilitoliui prie aukštesnių pH molinis ligandas/Cu(II) santykis gali būti lygus 1 [56, 57].

Cheminio variavimo tirpaluose su ksilitoliu, D-manitoliu ir D-sorbitoliu autoriai [51] pastebi, kad didėjant ligando koncentracijai didėja ir vario nusėdimo greitis.

Koyano su bendraautoriais [56] nagrinėdami kinetinius glicerolinių tirpalų parametrus, esant skirtingiems [glicerolio]/Cu(II) = 1-4 moliniams santykiams, nustatė, kad variavimo greitis išauga tirpale didėjant tiek HCOH, tiek Cu(II) koncentracijoms.

Atsižvelgiant į cheminio variavimo tirpalą sudarančių medžiagų koncentracijas, nustatyta, kad tartratiniuose tirpaluose esant mažoms HCHO ir didelėms Cu(II) koncentracijoms, proceso greitį apsprendžia formaldehido anodinės oksidacijos reakcija, o esant didelėms HCHO ir mažoms Cu(II) koncentracijoms – katodinė vario jonų redukcija [58].

Cheminio variavimo greičiui didelę įtaką turi priedai, galintys pagreitinti cheminį vario nusėdimą arba atvirkščiai – jį sumažinti.

Būtent tokį reiškinį nustatė Koyano [56] tirdamas sistemą, turinčią 0,06 M CuSO₄, 0,18 M glicerolio ir 0,133 M HCHO (pH = 12,8, 25 °C). Į šią

sistemą pridėjus 2,2'-bipiridino, variavimo greitis išauga maždaug keturis kartus ir siekia apie 11 $\mu\text{m}/\text{h}$, tuo tarpu kaip priedus naudojant EDTA arba KSCN (kalio tiocianatas) vario nusėdimo greitis tesiekia 0 – 2 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Hanna su bendraautoriais [48] tirdamas Cu(II)-tartrato formaldehidinę cheminio variavimo sistemą išbandė penkis stabilizuojančius priedus: piridiną, citoziną, benzotriazolą, 2-merkaptobenzotiazolą ir tiokarbamidą, ir nustatė, kad visi priedai, išskyrus tiokarbamidą, pagreitina vario nusėdimą nuo 1,1 iki 1,8 $\text{mg}/(\text{cm}^2/\text{h})$.

Vaškėlis su bendraautoriais tyrė amoniako katalizinį efektą Cu(II)–EDTA cheminio variavimo tirpaluose su natrio dietilditiokarbamato ir $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ priedais [59]. Autoriai nustatė, kad net labai mažas amoniako kiekis (1-3 mmol/l) vario nusėdimo greitį sistemoje padidina 2-4 kartus, o taip pat ženkliai padidėja Cu tikrasis paviršiaus plotas ($R_f = 22$) [59].

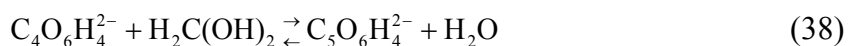
2.2.4. Formaldehido pusiausvyros šarminiuose tirpaluose

Kaip jau minėta (žr. 2.2.1) formaldehidus šarminiuose tirpaluose egzistuoja metandiolio ir jo anijono pavidalu (16) [19].

Norkus ir Pauliukaitė tyrė joninės jėgos įtaką metandiolio deprotonizacijai lengvame (H_2O) ir sunkiame (D_2O) vandenyje. Poliarografiškai tirtos $\text{HCHO} - \text{NaOH} - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{HCHO} - \text{KOH} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{HCHO} - \text{NaOD} - \text{NaNO}_3 - \text{D}_2\text{O}$, $\text{DCDO} - \text{NaOH} - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ir $\text{DCDO} - \text{NaOD} - \text{NaNO}_3 - \text{D}_2\text{O}$ sistemos. Nustatyta, kad didėjant tirpalo joninei jėgai nuo 0,5 iki 1,0 mol/dm^3 , metandiolio deprotonizacijos konstanta tirtose sistemose mažėja nuo 13,6 iki 12,4 [60]. Šis pK verčių mažėjimas aiškinamas tirpalo joninės jėgos įtaka reakcijos greičio konstantoms. Yra žinoma, kad joninė jėga neturi įtakos krūvio neturinčių dalelių reakcijos greičiui (tiesioginė reakcija (16)), tačiau sumažina reakcijos tarp dviejų priešingo krūvio dalelių greitį (atvirkštinė reakcija (16)) [61, 62].

Norkus, aiškindamasis formaldehido įtaką vario kompleksams, aptiko anodines sroves, kurios po atidesnių tyrimų buvo priskirtos anodinei

formaldehido bangai ant Hg lašų elektrodo [63]. Atrasta anodinė formaldehido oksidacija ant Hg buvo panaudota HCHO analizei [64], o vėliau pastebėta nauja formaldehido reakcija: pasirodė, kad tartratas, mažinantis anodinę HCHO bangą, suriša formalhidą į naują junginį [65]. Detaliau šį procesą nagrinėjo Pauliukaitė su bendradarbiais [66]. Metandiolio ir L-tartrato sąveika tirta ^1H BMR (branduolių magnetinio rezonanso) spektroskopijos, NSP (nuolatinės srovės poliarografija) ir CV (ciklinė voltamperometrija) ant Pt elektrodo metodais. Užrašę ^1H BMR spektrus formaldehido ir L-tartrato mišinyje laikui bėgant pH intervale nuo 10 iki 14, reaguojančių medžiagų tartratas – HCHO santykiams esant 10:1, 1:1 ir 1:2, autoriai pastebėjo naujus signalus 5,16 ir 4,62 ppm srityje. Iš signalų formos autoriai sprendžia, kad tartrato ir metandiolio sąveikos produktas yra simetrinis junginys. 5,16 ppm signalą, kurio intensyvumas apie 10% metandiolio metileno signalo, autoriai priskiria acetalio tipo junginio susidarymui, o 4,62 ppm signalas priskiriamas CH– grupėms sujungtoms su –OH grupėmis šioje struktūroje:



Šios reakcijos pusiausvyros konstantą autoriai [67] apskaičiavo iš NSP duomenų, priimdami, kad i_{rib} proporcinga bendrai metandiolio ir jo anijono koncentracijų sumai, o susidaręs acetalis yra elektrochemiškai neaktyvus.

Atsižvelgdami į metandiolio (16) [31] ir tartrato anijono (T^{2-}) (39) deprotonizacijos konstantas:

vienos tartrato –OH grupės deprotonizacija šarminėje terpėje ($\text{p}K_{a_3} = 14,3$) [68]:



autoriai apskaičiavo reakcijos (38) pusiausvyros konstantą $\log K_p = 2,1 \pm 0,1$:

$$K_p = \frac{[\text{acetalis}]}{[\text{T}^{2-}][\text{CH}_2(\text{OH})_2]} \quad (40)$$

Remdamiesi savo ir aprašytais duomenimis [62, 68], autoriai apskaičiavo tiesioginės antro laipsnio reakcijos greičio konstantos

$k_1 = (8,53 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ir atvirkštinės pseudomonomolekulinės pirmo laipsnio reakcijos greičio konstantos $k_1 = (0,06 \pm 0,01) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ vertės.

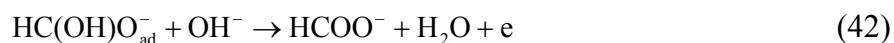
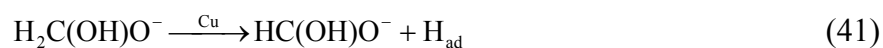
CV tyrimais ant platinos elektrodo autoriai [66] taip pat patvirtino su nauju junginiu susijusius kitimus laike, vykstančius šarminiuose formaldehido ir L-tartrato tirpaluose.

Jusys [41] nagrinėdamas tirpalus su skirtingais NTA, kvadrolu, gliceroliu, sacharozė, L-, ir DL-tartratu pastebėjo, kad formaldehido ir tartratų tirpaluose (be Cu(II)) anodinių formaldehido oksidacijos voltamperogramų kreivėse matosi žymūs skirtumai, palyginus su kitais ligandais. Autoriai šį reiškinį tai pat sieja su anksčiau minėtu acetolio tipo junginio susidarymu.

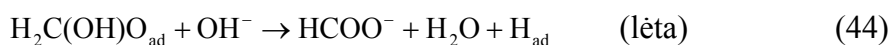
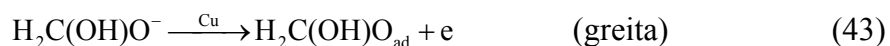
2.2.5. Formaldehido anodinė oksidacija ant vario šarminėse cheminio variavimo sistemose

Anodinės formaldehido oksidacijos procesas pagrįstas metandiolio anijono oksidacija iki skruzdžių rūgšties ir vandenilio [5,19, 69, 70].

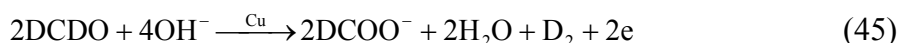
Detaliai formaldehido anodinės oksidacijos mechanizmą tyrė Jusys ir Vaškelis [71-75]. Autoriai diferencinės elektrocheminės masių spektrometrijos (DEMS) metodu tirdami formaldehido oksidacijos ant Cu mechanizmą, remdamiesi tyrimų rezultatais nusprendė, kad oksiduojasi metandiolio anijonas adsorbuotas ant elektrodo paviršiaus [71]:



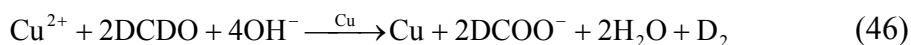
arba



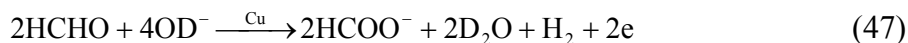
Jusys ir Vaškelis [71] atlikę tyrimus su žymėtaisiais vandenilio atomais HCHO–D₂O ir DCDO–H₂O sistemose nustatė, kad formaldehido oksidacijos metu besiskiriantis vandenilis, skiriasi iš formaldehido, o ne iš OH⁻:



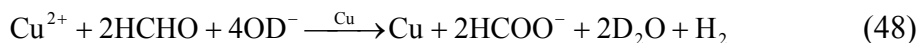
bendru atveju



ir



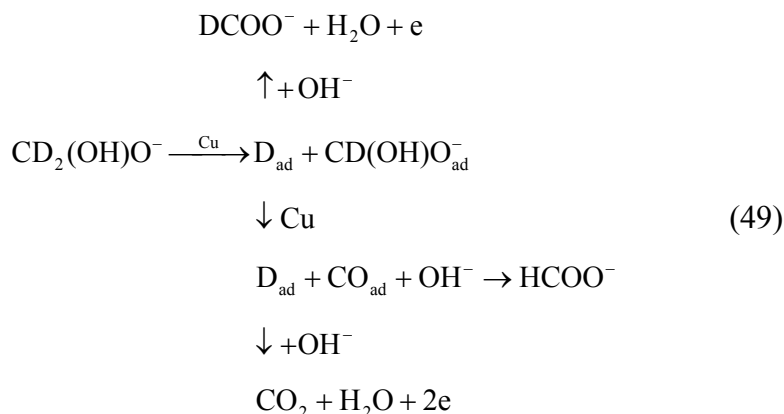
bendru atveju



Tokį patį anodinės formaldehido oksidacijos ant vario mechanizmą pateikia ir Donahue [69].

CV ir DEMS metodais, naudodami deuteruotą formaldehidą, Jusys ir Vaškėlis [72] ištyrė elektrocheminius procesus, vykstančius ant vario paviršiaus susidarant H_2 , CH_3OH ir CO_2 . Autoriai tyrė vandenilio susidarymą iš formaldehido ir vandens priklausomai nuo tirpalo pH, formaldehido koncentracijos ir elektrodo potencialo. Remdamiesi gautais duomenimis jie įrodė, kad vandenilis iš formaldehido susidaro atviros grandinės sąlygomis bei HCHO oksidacijos metu. Formaldehido anodinė oksidacija iki CO_2 įmanoma tik tuomet, kai elektrodo potencialas neigiamesnis nei 0,6 V. Formaldehido redukcija iki metanolio, kartu su katodiniu vandenilio išsiskyrimu iš vandens, vyksta neigiamesniuose nei -1,0 V potencialuose.

Atsižvelgdami į atliktus tyrimus, šie autoriai siūlo tokį formaldehido anodinės oksidacijos ant vario mechanizmą [72]:



Naudodami masių spektrometriją autoriai tyrė formaldehido oksidacijos izotopinį efektą, HCHO pakeitus DCDO, H_2O ir D_2O tirpaluose [74]. Autoriai nustatė, kad oksidacijos mechanizmas priklauso nuo potencialų intervalo.

Esant potencialui $-0,7$ V, $k_H/k_D \approx 7$, o teigiamesnių nei $-0,55$ V potencialų srityje $k_H/k_D = 2,5$. Lengvą vandenį pakeitus D_2O izotopinis efektas lygus $k_H/k_D \approx 1$.

Ramanauskas su bendradarbiais nagrinėdami Cu monokristalų katalizini aktyvumą formaldehido anodinei oksidacijai nustatė, kad didžiausiu kataliziniu aktyvumu pasižymi Cu(110) plokštuma, lyginant su Cu(100) ar Cu(111) plokštumomis. Autoriai mano, kad būtent Cu(110) plokštumos monokristalas turi daugiausiai aktyvių centrų, ant kurių vyksta metandiolio anijono oksidacija [76].

Anastasijevic su bendradarbiais tyrinėdamas formaldehido oksidaciją ant IB grupės metalų sudarė jų katalizinio aktyvumo eilę [77]: $Cu < Au < Ag$, kuri neprieštarauja Van der Meerakker [70] ir Ohno [78] nustatytam šių metalų kataliziniam aktyvumui HCHO oksidacijos procese.

2.3. Cu elektrodo tikrasis paviršiaus plotas ir nusodintų dangų struktūra

Tikrasis paviršiaus plotas – S_R , viena svarbiausių paviršiaus, ant kurio vyksta elektrocheminiai, kataliziniai ir elektrokataliziniai reiškiniai, fizikinių savybių.

Vienas iš daugelio praktikoje naudojamų vario tikrojo paviršiaus ploto $S_{R,Cu}$ nustatymo metodų paremtas tam tikros medžiagos monosluoksniu suformavimu ant tiriamo paviršiaus bei paskesniu šio monosluoksniu pašalinimu elektrochemiškai oksiduojant arba redukuojant [79, 80]. Ant vario paviršiaus galima suformuoti Tl, Cd ir Pb atomų monosluoksnius, nepasiekus jų termodinaminio išsiskyrimo potencialo (angl. underpotential deposition) [81, 82]. Tačiau eksperimentai parodė, kad iš minėtų metalų tinkamiausias yra Tl, kadangi Cd ir Pb monosluoksnių anodinio tirpimo kreivėse persikloja fazinio metalo ir monosluoksniu tirpimo smailės [83]. Anodiškai nutirpinus susidariusį monosluoksnį galima nustatyti elektros srovės kiekį Q , reikalingą

monosloksniui pašalinti arba suformuoti, tuomet $S_{R,Cu}$ apskaičiuojamas pagal formulę:

$$S_{R,Cu} = Q / Q_{Tl} \quad (50),$$

kur $S_{R,Cu}$ – tikrasis Cu elektrodo paviršiaus plotas (cm^2), Q – elektros srovės kiekis (μC), Q_{Tl} – elektros kiekis reikalingas Tl monosloksniui suformuoti ant $1 cm^2$ elektrodo ($\mu C/cm^2$).

Ramanauskas ir Stulgys [83] nustatė, kad geriausiai monosluoksnis užpildomas (Θ_{Tl}), kai $E = -0,49 V$ (SHE), $[Tl^+] = 10^{-3} mol/l$, o monosluoksnio formavimo trukmė $\tau_{Tl} > 200 s$.

Tikrasis paviršiaus plotas S_R skirsis nuo geometrinio paviršiaus ploto S_G tuo labiau, kuo daugiau nano eilės nelygumų bus ant tiriamo paviršiaus. Santykį tarp šių skirtumų apibrėžia paviršiaus šiurkštumo faktorius R_f :

$$R_f = \frac{S_R}{S_G} \quad (51)$$

Cu dangų šiurkštumo faktorius priklauso nuo tirpalų pH bei naudojamo ligando prigimties ir apima labai platų verčių intervalą [53]. Tirpalų pH esant 12,5–13,3 ir ligandu naudojant L-tartrata nustatytas labai žemas nusėdusių dangų šiurkštumo faktorius $R_f = 2-3$. Didesnio paviršiaus ploto Cu dangos gautos ligandu naudojant DL-tartrata (pH 12,5), jų R_f siekia ~20. Autoriai [53] tokius nusėdusių Cu dangų morfologinius skirtumus sieja su skirtingomis diligandinių Cu(II)–tartrato kompleksų struktūromis (žr. 2.4.1.).

Cu(II) jonų ligandu naudojant sacharozę, dangų šiurkštumo faktoriaus vertės svyruoja nuo 8 iki 25. Didžiausia vertė gauta kai tirpalo pH = 12,5 [49].

Cheminio variavimo sistemose Cu(II) ligandais naudojant polihidroksilius alkoholius gautos dangos nuo 2 iki 5 μm sluoksnio storio, atitinkamai 2–2,5 μm D-manitoliui [51], 2,5–3 μm ksilitoliui [51] ir 2–5 μm gliceroliui [56], be to, autoriai nustatė, kad kai nusėdimo greičiai yra mažesni gliceroliniuose tirpaluose nusėda lygesnės dangos.

Barbosa [84] skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodu tirdamas vario nusėdimą ant plieno iš 0,1 M CuSO₄, 0,2 M sorbitolio ir 3,0 M NaOH variavimo tirpalų, nustatė, kad iš pradžių (-0,78 V ir 1,2 C/cm²) varis nusėda pavieniais sferiniais kristalitais, o vėliau susidaro tolygi danga, susidedanti iš susiliejusių sferinių ir ant paviršiaus išsibarsčiusių adatos formos kristalitų. Sorbiato anijonas leidžia susidaryti mažesniems vario kristalitams negu ligandu naudojant glicerolį [85]. Be to, sorbitolis pasižymi dangų išlyginamuoju poveikiu, tuo tarpu glicerolio atveju šios charakteristikos galimos tik esant sulfato anijonams. Taip pat sorbitolis šviesina dangas – gautos šviesios, aukso spalvos dangos.

Sharma [86] tartratinę (CuSO₄ · 5H₂O 18 g/l, C₄H₄O₆KNa · 4H₂O 48 g/l, HCHO 20 ml/l) cheminio variavimo sistemą taikė Al-Si oksidų keraminių miltelių metalizacijai. Autorius gavo puikius techninius duomenis ir nustatė, kad optimaliomis sąlygomis, kuomet variavimo tirpalo pH 12,5, esant 75°C, nusėda šviesiai kaštoninės spalvos dangos. Autorius SEM metodu nustatė, kad dangos yra sferinės prigimties. Susidariusios sferinės nanodalelės stambėja ir tolygiai padengia visą paviršių bei jame esančius nelygumus.

Xu su bendraautorais [87] iš tartratinų tirpalų chemiškai nusodintu variu pavyko padengti natūralias žiedadulkes. SEM tyrimai parodė, kad gautos 1 μm storio kristalinės vario dangos, susidedančios iš sferinių ir adatų formos metalinio vario dalelių.

Cheminio variavimo sistemos sėkmingai taikomos ir mikroporėto poliuretaninio putplasčio padengimui variu [23].

Wu [88], tirdamas formaldehidinius cheminio variavimo tirpalus, SEM metodu ištyrė dengiamą paviršių – jis buvo nelygus ir duobėtas, tačiau tas pats tyrimas po cheminio variavimo parodė, kad varis nusėdo tolygiai, tiek pačiame duobučių viduje, tiek aplink jas.

Cu dangų mikrostruktūra taip pat buvo tirta ir *in situ* metodais, t.y. impedanso spektroskopija bei paviršiaus sustiprinta Ramano sklaidos spektroskopija. Autoriai mano, kad dengimosi metu susidaranti atominių

laiptelių lygio mikrostruktūra yra dėl specifinio formaldehido oksidacijos mechanizmo [89].

2.4. Elektrocheminės kvarco kristalo mikrogravimetrijos bendrieji principai

Kvarco kristalo mikrogravimetrijos metodas (KKM) pasiūlytas ir pirmą kartą panaudotas metalų sluoksnių, užgarinamų vakuume ant kvarco kristalo, masei matuoti Sauerbrey darbe 1959 m. [90]. Šį metodą Bruckenstein ir Shay [91] bei Kanazawa ir Gordon [92] pasiūlė taikyti elektrodo mažų masės pokyčių, vykstant elektrocheminiams procesams tirpaluose, matavimui *in situ*. Elektrocheminės kvarco kristalo mikrogravimetrijos (EKKM) metodas pastaruoju metu plačiai taikomas tiriant cheminį metalų nusodinimą [41, 42], koroziją [93], elektrocheminius metalų nusodinimo procesus [44, 45, 94], nes leidžia patikimai išmatuoti nežymius ($\sim 10^{-9}$ g) masės pokyčius įvairių heterogeninių ir elektrocheminių reakcijų metu. Didelis metodo jautrumas leidžia jį naudoti tiriant monoatominių sluoksnių, adsorbuotų ant elektrodo (oksidų susidarymas ant Au ir Pt, anijonų adsorbcija, metalų nusodinimas iki termodinaminio potencialo ir kt.) ir fazinių sluoksnių (elektropolimerizacija, metalų elektronusodinimas, jų anodinis tirpimas, korozija ir kt.) susidarymą [95-99].

Kvarco svarstyklių veikimas paremtas Sauerbrey lygtimi [90], t.y., jei ant kvarco plokštelės nusodintos medžiagos masė gerokai mažesnė už paties osciliuojančio kvarco masę, tai tarp rezonansinio dažnio pokyčio ir nusėdusios medžiagos masės galioja tiesinė priklausomybė:

$$\Delta f = -2 \frac{f_0^2 \Delta m}{S \sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (52)$$

čia

μ_q – kvarco kristalo šlyties modulis ($2,947 \cdot 10^{11}$ g cm⁻¹ s⁻²),

ρ_q – jo tankis ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$),

S – pjezoelektriškai aktyvaus paviršiaus geometrinis plotas (cm^2).

Iš Sauerbrey lygties matome, kad dažnio pokytis tiesiog proporcingas masės pokyčiui:

$$\Delta m = \Delta f S C_q$$

čia C_q – kvarco kristalo jautrumas. Jis priklauso nuo rezonansinio dažnio f_0 .

5 MHz kristalui $C_q = 18,2 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$, o 6 MHz kristalui $C_q = 12,36 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$,

Matuojant kvarco kristalo dažnio kitimą galima apskaičiuoti masės pokytį.

Iš Sauerbrey lygties ir Faradėjaus dėsnio

$$\Delta m = \frac{A}{Fn} I \Delta t, \quad (53)$$

kai $I \Delta t$ yra pratekėjęs elektros kiekis, o $\frac{A}{nF}$ – elektrocheminis ekvivalentas

(A – medžiagos molio masė, n – elektronų skaičius, F – faradėjaus skaičius), matome, kad dažnio kitimo greitis yra proporcingas elektros srovei:

$$\frac{df}{dt} = \frac{A}{nF S C_q} I, \quad (54)$$

o dažnio pokytis proporcingas elektros kiekiui:

$$\Delta f = -\frac{A}{nF S C_q} I \Delta t \quad (55)$$

Cu elektrocheminio nusėdimo atveju, 6MHz kvarco kristalo konstanta $\frac{A}{nF S C_q}$

yra 41 kHz/C.

Taigi, pratekėjus vienam kulonui elektros, ant tokio kvarco kristalo paviršiaus nusėda arba nutirpsta tiek vario, kad rezonansinis dažnis pakinta 41 kHz.

EKKM metodas, pasiūlytas elektrodo mažų masės pokyčių nustatymui *in situ* [91, 92] buvo pritaikytas cheminio variavimo kinetikos tyrimui Shumacher ir bendraautorių darbe [31]. Autoriai naudojo paprastą ir deuteruotą formaldehidą ir šio metodo pagalba nustatė, kad vandenilio atomo pakeitimas formaldehido molekulės C–H jungtyje deuterio atomu apie penkis kartus sumažina vario nusėdimo greitį atviros grandinės sąlygomis EDTA tirpale.

Elektrodo masės pokyčio nustatymas, atliktas lygiagrečiai faradėjinės srovės matavimams keičiant elektrodo potencialą, leido nustatyti parcialinės Cu(II) redukcijos reakcijos greičio priklausomybę nuo potencialo cheminio variavimo EDTA tirpale, bei katijonų (Li^+ , Na^+ , K^+) įtaką cheminio variavimo greičiui [100]. Didžiausi greičiai, esant vienodoms šarmų koncentracijoms, pasiekiami naudojant LiOH.

2.5. Aplinkai nekenksmingi Cu(II) jonų ligandai cheminio variavimo sistemose

Ekologiškiems Cu(II) jonų ligandams priskiriamos karboksi- ir hidroksikarboksirūgštys (askorbo, citrinų, vyno), taip pat polihidroksiliai alkoholiai (glicerolis, sorbitolis, manitolis), angliavandeniai (sacharozė, fruktozė), stambiamolekulinės medžiagos (celiuliozė, krakmolas, baltymai) [101 – 103].

Metalų surišimas į kompleksus aktualus ne tik įvairiose chemijos srityse, bet ir medicinoje, maisto, kosmetikos pramonėje, aplinkosaugoje. Mums, be abejo, svarbiausia apžvelgti Cu(II) kompleksų, naudojant ekologiškus ligandus, susidarymo ir skilimo sąlygas, jų sudėtį, savybių priklausomybę nuo įvairių sąlygų cheminio variavimo sistemose. Patogiausia charakteristika kompleksų patvarumui įvertinti – kompleksų patvarumo konstanta [104].

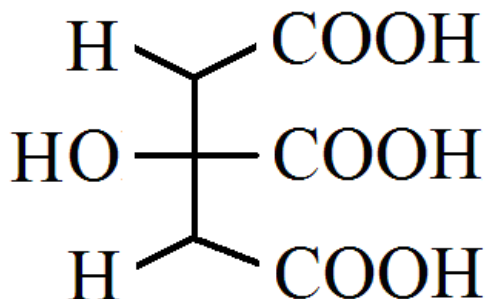
Vis labiau rūpinantis ekologija ir gamtosauga, susidomėta išsieikvojusių tirpalų regeneracija. Rusijos mokslininkai ištyrė ir pasiūlė formaldehidinio

Cu(II)-tartrato cheminio variavimo tirpalo regeneracijos proceso principinę schemą, panaudojant membraninę elektrolizę [105].

2.5.1. Cu(II) kompleksai su citrinų rūgštimi

Apžvelgiant citrinų rūgšties deprotonizacijos ir Cu(II)-citrato kompleksų formavimosi ypatumus, galime pasakyti, kad literatūriniai duomenys kartais nesutampa tarpusavyje ar netgi yra priešaringi.

Kompleksus su Cu(II) jonais gali sudaryti citrinų rūgšties Cit^{3-} ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) arba Cit^{4-} ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7^{4-}$) anijonai [91].



1 pav. Citrinų rūgštis (2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksirūgštis).

Citrinų rūgšties deprotonizacijos konstantų, pateiktų [106], vidurkiai atitinkamai lygūs $\text{p}K_1=2,82$, $\text{p}K_2=4,21$ ir $\text{p}K_3=5,45$. Kochergina ir kt. [107] nurodo šiek tiek aukštesnes citrinų rūgšties deprotonizacijos konstantų vertes $\text{p}K_1=3,13 \pm 0,01$, $\text{p}K_2=4,81 \pm 0,01$ ir $\text{p}K_3=6,44 \pm 0,01$.

Remdamasis kitų autorių ir savo turimais duomenimis Rode [106] mano, kad tirpaluose, kurių pH tarp 3–3,5 egzistuoja dviejų rūšių kompleksiniai junginiai: monomerinis CuCitH^- ($\log\beta_{1-1}=9,55$) ir dimerinis $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{2-}$ ($\log\beta_{2-2}=14,43$), o aukštesniuose negu 7 pH tirpaluose nurodo dimero $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cit}_2]^{4-}$ ($\log\beta_{1-1}=5,87$) dominavimą.

Rajan su bendraautoriais, tyrinėdami hidroksikarboksirūgščių (maleino, vyno ir citrinų) ir Cu(II) jonų kompleksų susidarymą, nustatė, kad rūgštinėje terpėje (pH 2–4) vyksta polimerizacijos reakcijos. Didžiausiomis susidarymo konstantų vertėmis pasižymi dimeriniai Cu(II)–citrato kompleksai $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{2-}$ $\log K_{\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{2-}} = 13,22$ ir $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{4-}$ $\log K_{\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{4-}} = 8,5$, vyraujantys rūgščiuose tirpaluose [108].

Talalaeva su bendraautoriais tyrinėjo vario jonų sąveiką su citrinų rūgšties anijonais fotometriniu, tirpumo ir titravimo metodais, pH 1–14 intervale [103]. Autoriai nustatė susidariusių kompleksų sudėtį ir apskaičiavo jų nepatvarumo konstantas: kai $\text{pH} \approx 2\text{--}5$ tirpale egzistuoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{HCit})]^-$, kurio $K_n = 10^{-4}$, tirpalo pH esant apie 7–11,5 nurodomas $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{Cit})]^{2-}$ kompleksas ($K_n = 10^{-17}$) ir kai $\text{pH} \geq 12$, $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{Cit})]^{3-}$ kompleksas ($K_n = 10^{-19}$) [103].

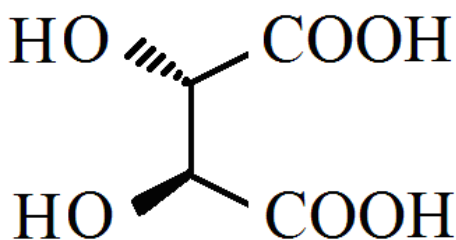
Remdamiesi anksčiau dirbusių mokslininkų [106, 108, 109] duomenimis, Eskhult su bendradarbiais [45] daro išvadą, kad jų darbiniam 0,4 M CuSO_4 ir 1,2 M citrato tirpale, kurio pH 11, vyrauja dimerinis hidroksikompleksas $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cit}_2]^{4-}$.

Warner ir Weber [110] pH-metrinio titravimo ir spektrofotometrijos metodais nustatė $[\text{CuCit}]^{2-}$ komplekso susidarymą ir apskaičiavo komplekso patvarumo konstantą ($\log \beta = 18$), kai citrinų rūgšties $\text{p}K_4 = 16$. Tuo tarpu [102] autoriai nurodo, kad šarminėje terpėje $[\text{CuCit}]^{2-}$ komplekso patvarumo konstantos logaritmas lygus 13,22.

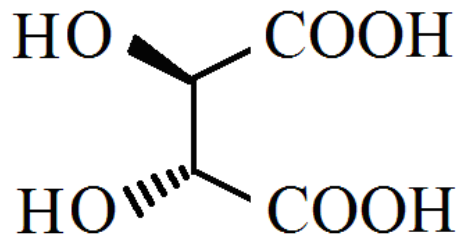
2.5.2. Cu(II) kompleksai su vyno rūgštimi

Vyno rūgšties druskos cheminio variavimo sistemas lydi nuo jų atsiradimo pradžios. $\text{NaKC}_4\text{O}_8\text{H}_4$ įėjo į pirmojo pramoninio formaldehidinio variavimo tirpalo – Wein‘o tirpalo – sudėtį [1]. Ekologiškai nekenksminga vyno rūgštis ir jos druskos iki šiol plačiai naudojama cheminio variavimo

sistemose kaip Cu(II) jonų ligandai [1, 102, 111], todėl svarbu žinoti susidariusių kompleksų sudėtį ir patvarumą.



2 pav. D(-)-vyno rūgštis
2S, 3S – vyno rūgštis



3 pav. L(+)-vyno rūgštis
2R, 3R – vyno rūgštis

Vyno rūgšties molekulė turi du asimetrinius anglies atomus, todėl sudaro du stereoisomerus D(-)-vyno rūgštį (2 pav.) ir L(+)-vyno rūgštį (3 pav.) bei šių dviejų izomerų recematinį mišinį, vadinamą DL(±)-vyno rūgštimi.

Literatūroje nurodomos vyno rūgšties deprotonizacijos konstantų vertės $pK_1 = 3,17$ ir $pK_2 = 4,91$ DL-tartratui ir $pK_1 = 3,03$ ir $pK_2 = 4,46$ D-tartratui [68]. Žymesnė –OH grupių deprotonizacija $pK_a = 14,3$ [68] prasideda esant aukštesniems pH.

Didelę įtaką Cu(II)-tartrato kompleksų sudėčiai turi tirpalo pH. Rūgštinėje terpėje disocijuoja tik tartrato karboksigrupės, todėl komplekso sudaryme dalyvauja T^{2-} ($C_4H_4O_6^{2-}$) tartrato anijonas. Padidinus pH iki silpnai šarminės terpės, silpnėja α -hidroksigrupės O–H ryšys, tuomet kompleksų sudaryme gali dalyvauti tartrato karboksi- ir hidroksigrupės T^{3-} ($C_4H_3O_6^{3-}$). Tuo tarpu šarminėje (10 - 14 pH) terpėje, susidaro kompleksai, kur Cu(II) jonai susijungę tik su tartrato hidroksigrupėmis T^{4-} ($C_4H_2O_6^{4-}$) arba formuojasi hidroksikompleksai ($Cu(OH)_2C_4H_4O_6^{2-}$). Be to, didėjant tirpalo pH, didėja ir susidarančių kompleksų stabilumas, o tai susiję su besikeičiančia komplekso sandara [102].

Literatūriniai duomenys nurodo, kad 2-4 pH intervale monoligandinis DL-tartrato kompleksas CuT egzistuoja pusiausvyroje su dimeriniu ligando

kompleksu Cu_2T_2 [108]. Šių kompleksų susidarymo pusiausvyros konstantos atitinkamai lygios $\log K_{\text{CuT}} = 2,6$ ir $\log K_{\text{Cu}_2\text{T}_2} = 3$. Ta pati logaritminė pK vertė $\log K_{\text{CuT}} = 2,6$ nurodoma ir Cu(II) – D -tartrato kompleksui rūgštinėje terpėje, tuo tarpu dimerinio komplekso susidarymo pusiausvyros konstanta ženkliai skiriasi $\log K_{\text{Cu}_2\text{T}_2} = 8,6 \pm 0,01$ [112]. Kiti autoriai nurodo šiek tiek aukštesnes monoligandinio Cu(II) - DL -tartrato patvarumo konstantų vertes $\log \beta_{\text{CuT}} = 3,14$ [113], $3,34$ [114].

Jonų mainų metodu nustatytos diligandinio Cu(II) –tartrato komplekso patvarumo konstantų vertės rūgštinėje terpėje, priklausomai nuo naudojamo izomero: DL -tartrato kompleksui $\log \beta_{\text{CuT}_2^{2-}} = 5,68$ [114], L -tartrato kompleksui $\log \beta_{\text{CuT}_2^{2-}} = 5,41$ [115], ir D -tartrato kompleksui $\log \beta_{\text{CuT}_2^{2-}} = 4,38$ [112].

Tartratinis cheminio variavimo tirpalus su L -tartratu tyrinėjo Stepanova su bendradarbiais [116]. Potenciometriniu, spektrofotometriniu ir branduolių magnetinio rezonanso metodais autoriai įrodė, kad intervale $11 \leq \text{pH} \leq 13,5$, Cu(II) : L -tartrato santykiui esant nuo 1:1 iki 1:4 egzistuoja dihidroksimonotartratinis vario kompleksas ($\text{Cu(OH)}_2\text{T}^{2-}$), kurio patvarumo konstanta $\log \beta_{\text{Cu(OH)}_2\text{T}^{2-}} = 19,1$ ($J = 0,1$, 20°C).

Norkus su bendradarbiais [117] ištyrė Cu(II) kompleksų sudėtį su L - ir DL -tartratu susidarymą šaminėje terpėje ($11,5 \leq \text{pH} \leq 14,4$) nustatė, kad tiek L -, tiek DL -tartrato atveju tirpale susidaro trijų rūšių kompleksiniai junginiai: CuT(OH)_2^{3-} , CuT_2^{4-} ir $\text{CuT}_2(\text{OH})_2^{6-}$. Apskaičiavę šių junginių patvarumo konstantų vertes, autoriai mano, kad, naudojant skirtingus izomeras, Cu(II) tartrato kompleksų patvarumas beveik nesiskiria: L -tartrato atveju patvarumo konstantų logaritmai atitinkamai lygūs $18,6 \pm 1,2$, $20,5 \pm 0,2$ ir $21,9 \pm 0,3$, DL tartratui $18,2 \pm 1,5$, $20,8 \pm 0,3$, ir $21,7 \pm 0,4$. Tačiau autoriai pastebėjo žymius skirtumus šviesos sugėrimo spektruose tarp L -, ir DL -tartrato kompleksų. Jie mano, kad šie skirtumai gali būti susiję su naudojamo tartrato izomero konformacija, kas greičiausiai lemia skirtingą šių kompleksų erdvinę struktūrą, kadangi susidariusių kompleksų optinės charakteristikos žymiai

skiriasi [117]. Šie autoriai taip pat pastebėjo, kad formaldehido buvimas perstumia pusbangės potencialą į katodinę sritį, o tai, pasak autorių, rodo, kad formaldehidas gali įeiti į Cu(II)-tartrato kompleksų sudėtį [117].

Schoenberg remdamasis elektronų sukinio rezonansinės (ESR) spektroskopijos tyrimų duomenimis taip pat nustatė mišraus Cu(II)-tartrato-formaldehido komplekso susidarymą, tačiau kiekybinių duomenų apie kompleksinio junginio sudėtį nepateikia [118].

2.5.3. Cu(II) kompleksai su polihidroksiliais ligandais: alditoliais, gliceroliu ir sacharoze

Alditolių elgsenos šarminėje terpėje ^{13}C BMR tyrimai [57, 119 – 122], rodo, kad D-manitolio hidroksilo grupių, esančių prie C1–C6 anglies atomų, deprotonizacija vyksta poromis (pirmiausia prie C3 ir C4, po to prie C2 ir C5 ir paskiausiai prie C1 ir C6 anglies atomų), o ne pakopiškai, t.y., iš eilės jonizuojantis atskiroms OH–grupėms. pK_a vertė, nustatyta iš ^{13}C cheminio poslinkio priklausomybės nuo pH, hidroksilo grupėms, esančioms prie C3 ir C4 anglies atomų lygi $13,3 \pm 0,3$ [119]. Ta pati deprotonizacijos tendencija išlieka ir D-sorbitolio atveju. Priklausomai nuo pH, didžiausias ^{13}C cheminis poslinkis nustatytas prie C2–C3 anglies atomų, o deprotonizacijos konstanta pK_a lygi $13,5 \pm 0,3$ [57]. Tai rodo, kad šių alditolių deprotonizacija vyksta stipriai šarminiuose tirpaluose [119, 57]. Tirdami ksilitolio deprotonizaciją autoriai [122] nustatė, kad 9,2 M NaOH tirpaluose didele dalimi deprotonizuotos visos, t.y., (C1, C5), (C3) ir (C2, C4) hidroksigrupės, o jų deprotonizacijos konstantos pK_a atitinkamai lygios $13,8 \pm 0,2$, $13,9 \pm 0,1$ ir $13,9 \pm 0,2$ [111].

Alditolių sąveiką su Cu(II) jonais šarminėje terpėje ($11,0 \leq \text{pH} \leq 14,0$, $J = 1,0$ 20 °C) detalai nagrinėjo Norkus su bendradarbiais [57, 119, 122]. Nuolatinės srovės poliarografijos ir matomosios šviesos spektro dalies spektrofotometrijos metodais autoriai tyrė Cu(II) kompleksų susidarymą su D-manitolium (Man), D-sorbitolium (Sorb), ksilitolium (Xyl) ir nustatė, kad esant

ligando trūkumui formuojasi šių poliolių dibranduoliniai kompleksai: Cu_2Man , ($\log\beta_{\text{Cu}_2\text{Man}} = 40,5 \pm 0,2$), Cu_2Sorb ($\log\beta_{\text{Cu}_2\text{Sorb}} = 40,7 \pm 0,3$) ir Cu_2Xyl ($\log\beta_{\text{Cu}_2\text{Xyl}} = 29,2 \pm 0,3$). Esant dešimtgiubam ar dar didesniam ligando pertekliui, priklausomai nuo tirpalo pH, tirpale gali egzistuoti trijų rūšių kompleksiniai junginiai: D-manitoliui $\text{CuMan}(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{CuMan}_2(\text{OH})^{3-}$ ir $\text{CuMan}_2(\text{OH})_2^{4-}$, kurių patvarumo konstantų logaritmai atitinkamai lygūs $19,2 \pm 0,3$, $19,2 \pm 0,4$ ir $21,1 \pm 0,3$ [119]; D-sorbitoliui $\text{CuSorb}(\text{OH})_2^{2-}$ ($17,9 \pm 0,3$), $\text{CuSorb}_2(\text{OH})^{3-}$ ($20,1 \pm 0,2$) ir $\text{CuSorb}_2(\text{OH})_2^{4-}$ ($21,2 \pm 0,2$) [57]; bei ksilitoliui $\text{CuXyl}(\text{OH})^-$ ($17,7 \pm 0,5$), $\text{CuXyl}(\text{OH})_2^{2-}$ ($20,2 \pm 0,2$) ir $\text{CuXyl}_2(\text{OH})_2^{4-}$ ($22,4 \pm 0,3$) [122].

Barbosa su bendraautoriais [84], tyrinėję šarminius variavimo tirpalus, turinčius sorbitolio potenciometrinio titravimo, UV ir matomosios šviesos spektroskopiniu bei elektrocheminiu metodais, nustatė dviejų rūšių Cu(II)-sorbitolio kompleksus $[\text{Cu}(\text{Sorb})_2]^-$ (A) ir $[\text{Cu}(\text{Sorb})_2]^{2-}$ (B). Autoriai mano, kad B komplekso struktūroje susidaro du šešianariai žiedai, todėl jis yra stabilesnis už A kompleksą, kurio struktūroje susidaro vienas šešianaris žiedas.

Koyano [56], tirdamas Cu(II)-glicerolio cheminio variavimo sistemą, nustatė monoligandinio CuGl ir diligandinio $[\text{Cu}(\text{Gl})_2]^{2-}$ ($\text{Gl}^{2-} - \text{HOC}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$) kompleksų egzistavimą, kuomet glicerolio/Cu molinis santykis atitinkamai buvo 1 ir 2. Autoriai užsimena ir apie galimą netirpaus hidroksi-Cu-glicerolio komplekso egzistavimą, susijusį su staigiu pH šuoliu, kai $\text{OH}/\text{Cu} = 1,5$, tačiau jo tikslios struktūros jie nenustatė.

Norkus ir kt. [123], tirdami 11-13 pH variavimo tirpalus, šiame pH intervale nustatė dviejų Cu(II)-glicerolio kompleksų egzistavimą $\text{CuGl}(\text{OH})_3^{2-}$, $\log\beta_{13} = 20,2$, ir $\text{CuGl}_2(\text{OH})_2^{2-}$, $\log\beta_{22} = 21,1$. Esant didesnėms glicerolio koncentracijoms $\sim 0,4$ mol/l, šiame pH intervale dominuoja antrasis kompleksas. Autoriai nustatė, kad pH esant apie 14, Cu(II) glicerolio kompleksai pereina į tetrahidroksikupratą $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ($\log\beta_{04} = 15,9$ [124]).

Autoriai [123] taip pat tyrė Cu(II) sąveiką su sacharozė ([Sa]), kaip Cu(II) jonų ligandu. Jie naudojo skirtingas ligando koncentracijas $[\text{Sa}] = 0,25$

mol/l, kai $\text{pH} > 10,3$ ir $[\text{Sa}] = 0,025 \text{ mol/l}$, kai $\text{pH} > 12,4$. Cu(II) jonų koncentracija abiem atvejais buvo $0,005 \text{ mol/l}$. Priklausomai nuo Cu(II) redukcijos grįžtamojo pusbangės potencialo $\Delta E_{1/2}$, tirpalo pH ir pusiausvyrosios [Sa] jonų koncentracijos, autoriai nustatė Cu(II) komplekso su dviem ligando ir OH^- jonais egzistavimą, kurio bendra formulė $[\text{CuSa}_n(\text{OH})_m]^{n-m-2}$, kur $n = 1, 2$; $m = 1, 2, 3$; $n + m = 1, 4$. pH intervale 11 – 13 nurodo trijų rūšių kompleksus: $\text{CuSa}(\text{OH})_2^-$, $\text{CuSa}(\text{OH})_3^{2-}$ ir $\text{CuSa}_2(\text{OH})_2^{2-}$ bei atitinkamai jų patvarumo konstantų logaritmus 17.6, 19.4, 19.6 [123].

Diligandinio Cu(II)–sacharozės komplekso dominavimas šarminėse cheminio variavimo sistemose nurodomas ir kitose publikacijose [41, 49].

3. METODIKA

3.1. Reagentai ir tirpalų paruošimas

Tyrimų tirpalams gaminti naudoti cheminio grynumo arba ypatingo grynumo reagentai: 2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksirūgšties trinatrio druska (Aldrich), D(-), L(+), ir DL(±) 2,3-dihidroksibutano-1,4-dirūgštis (Aldrich), vario sulfatas $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), talio nitratas TlNO_3 (Fluka), natrio sulfatas Na_2SO_4 (Lachner) ir natrio hidroksidas NaOH (Aldrich), formaldehidas – 37 % formalino tirpalas (Lachner). Tirpalams ruošti naudotas triskart distiliuotas vanduo.

Cu(II) 0,5 mol/l tirpalas standartizuotas jodometriškai [125].

Kompleksinių tirpalų pH reguliavimui naudotas 10 mol/l NaOH tirpalas. Pradinis bekarbonatinis ~ 50 % šarmo tirpalas ruoštas pagal metodiką [126]. Praskiedus pradinį NaOH tirpalą, tiksli jo koncentracija nustatyta titrimetriškai, titruojant standartiniu HCl (Merck) tirpalu.

Tirpalų pH matavimui ir pH-metriniam titravimui naudotas jonometras EV-74 (Baltarusija) su stiklo elektrodu ESL 63-07 (Baltarusija). pH-metras kalibruotas buferiniais tirpalais, kurių pH 25°C temperatūroje yra 4,01, 6,86, 9,18 ir 13,05. Praktinių tirpalų pH nustatytas kambario temperatūroje (20°C), tuomet termostato pagalba palaikoma reikiama tirpalo darbinė temperatūra (10-30°C).

HCHO koncentracija baziniame tirpale nustatyta jodometriniu titravimu [125].

3.2. Spektrofotometriniai tyrimai

Tirpalų šviesos absorbcijos spektrai registruoti spektrofotometru Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS 1 cm sugeriančio storio kvarcinėse kiuvetėse. Palyginamuoju tirpalu naudotas vanduo.

3.3. Elektrodo paruošimas ir cheminis variavimas

Tyrimams naudoti į stiklą įlydytas apvalus 1 cm^2 ir kvadratiniai 2 cm^2 ($1 \times 1 \text{ cm}$) geometrinio paviršiaus ploto poliruotos Pt elektrodai. Elektrodai elektrochemiškai padengiami Cu pasluoksniu rūgščiame variavimo elektrolite ($1 \text{ mol/l CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir $0,5 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$), srovės tankis priklausomai nuo naudojamo elektrodo ploto – 15 mA/cm^2 arba 30 mA/cm^2 , dengimo trukmė 20 min. Vario cheminio nusodinimo kinetiniai tyrimai atlikti $10\text{-}30^\circ\text{C}$ temperatūros pH 12,0 – 13,25 cheminio variavimo tirpaluose. Tirpalų sudėtis (mol/l): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,05; ligandas – nuo 0,1 iki 0,3; formaldehidai – 0,15; NaOH – iki reikiamos pH vertės.

Elektrochemiškai Cu padengtas darbinis elektrodas nuplaunamas distiliuotu vandeniu, džiovinamas, sveriamas, tuomet 30 s aktyvuojamas HCl / 1 g/l PdCl_2 (pH ~ 2) tirpale, po to vėl nuplaunamas ir įmerkiamas į stiklinėlę su 50 ml cheminio variavimo tirpalu. Kiekvienam bandymui buvo naudojamas naujas cheminio variavimo tirpalas. Tiriamajame tirpale vienas (ir visada tas pats) elektrodas dengiamas 30 min., antrasis 60 min. Chemiškai Cu padengtas elektrodas nuplaunamas, džiovinamas, sveriamas ir perkeliamas į paviršiaus ploto matavimasms ($S_{R,Cu}$) naudotą elektrocheminę celę (žr. 3.4 skyrių). Darbe pateiktos trijų bandymų aritmetinių vidurkių vertės.

3.4. Cu tikrojo paviršiaus ploto matavimas

Matavimams naudotas vadinamasis *underpotential deposition* metodas, kuris remiasi Tl monosluoksniu ant vario suformavimu, esant teigiamam potencialui už termodinaminį Tl išsiskyrimo potencialą (žr. 2.3 skyrių).

Darbiniu elektrodu naudota $1 \times 1 \text{ cm}$ platinos plokštelė, elektrochemiškai, po to chemiškai padengta variu (žr. 3.3 skyrių).

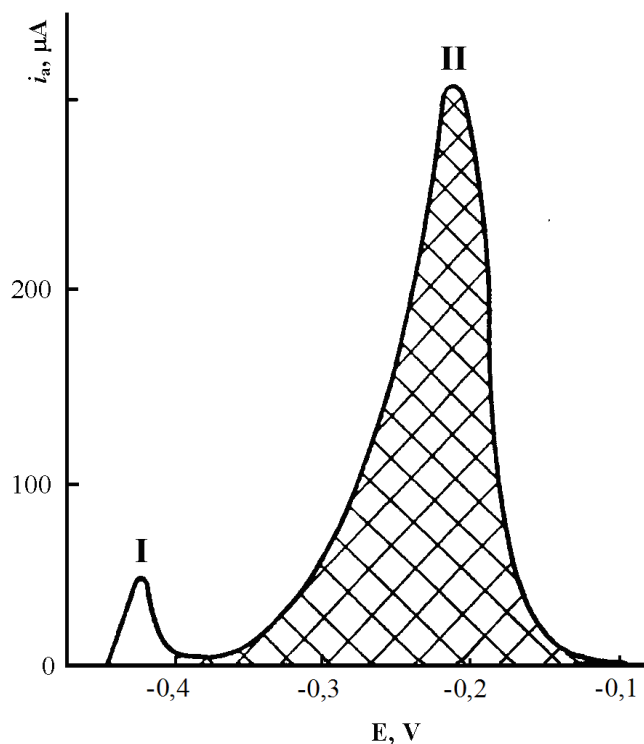
Matavimai buvo atliekami $1 \text{ mol/l Na}_2\text{SO}_4$ 25°C temperatūros tirpale, turinčiame 1 mmol/l TlNO_3 . Prieš $S_{R,Cu}$ matavimą nuo Cu elektrodo paviršiaus pašalinamas Cu_2O , išlaikant Cu elektrodą $-0,80$ ir $+0,15 \text{ V}$ potencialuose po 5

s. Tl monosluoksnis buvo formuojamas 200 s, esant -0,49 V potencialui. Tl monosluoksnio nutirpinimui potencialas buvo skleidžiamas į anodinę pusę iki -0,1 V, skleidimo greičiui esant 50 mV/s (4 pav. [127]). I-asis anodinės srovės maksimumas -0,45 ÷ -0,39 V intervale atitinka fazinio metalo nutirpinimą, o II-asis maksimumas -0,39 ÷ -0,1 V atitinka Tl monosluoksnio nutirpinimą. Integruojant II-ojo maksimumo kreivę (4 pav. užštrichuotas plotas), buvo apskaičiuojamas krūvis Q_{Tl} , reikalingas anodiniam Tl monosluoksnio nutirpinimui.

Tikrasis Cu elektrodo paviršiaus plotas ($S_{R,Cu}$) buvo apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_{R,Cu} = Q / Q_{Tl} \quad (50),$$

čia $S_{R,Cu}$ – tikrasis Cu elektrodo paviršiaus plotas (cm^2), Q – elektros srovės kiekis (μC), Q_{Tl} – elektros kiekis reikalingas Tl monosluoksniui suformuoti ant elektrodo $1 cm^2$ (lygus $112 \mu C/cm^2$).



4 pav. Tl monosluoksnio, suformuoto ant vario, anodinio tirpimo kreivė. $[Tl^+]_0 = 10^{-3} mol/l$, $[Na_2SO_4]_0 = 1 mol/l$; $25^\circ C$. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.

3.5. Voltamperiniai matavimai

Voltamperiniai matavimai buvo atliekami termostatuojamoje (termostatas UH-4 (Vokietija)) elektrocheminėje celėje JES-1 (Baltarusija), su elektrolitiniu Lugino kapiliaro raktu, naudojant potenciostatą PI-50-1, programatorių PER-8 ir dviejų koordinacių saviraštį H-307. Darbiniu elektrodu naudota apvali, 1 cm^2 (geometrinio ploto), į stiklą įlydyta Pt plokštelė, elektrochemiškai, po to chemiškai padengta variu (žr. 3.2 skyrių). Pagalbinis elektrodas – Pt plokštelė, palyginamasis – Ag/AgCl elektrodas, užpildytas sočiuoju KCl tirpalu.

Voltamperinės priklausomybės buvo užrašomos $0,1 \text{ mol/l Na}_2\text{SO}_4$ foniniame 20°C temperatūros elektrolite, turinčiame $0,15 \text{ mol/l}$ formaldehido. Elektrodo potencialo skleidimo intervalas nuo $-1,0$ iki $+0,3 \text{ V}$, esant skleidimo greičiui 5 mV/s . Matavimų duomenys pateikiami standartinio vandenilio elektrodo (SHE) skalėje.

3.6 Elektrocheminė kvarco kristalo mikrogravimetrija

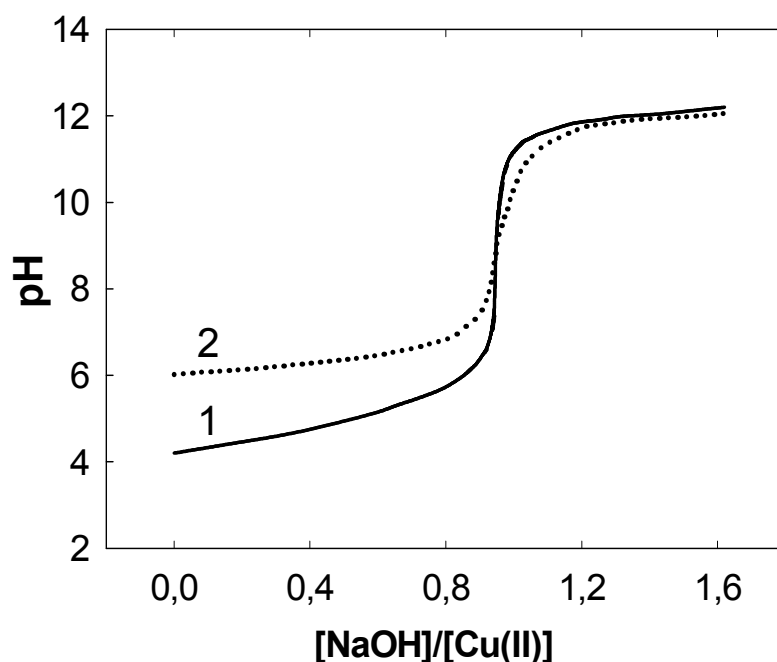
EKKM matavimai atlikti naudojant potenciostatą PI-50-1, programatorių PER-8 (Rusija), dažnomatį Č3-64 bei du skaitmeninius voltmetrus V-43, sujungtus su kompiuteriu per interfeisinį įrenginį IEEE488 (Rusija) bei specialią pratekamą celę. Darbiniu elektrodu naudotas 6 MHz dažnio AT kvarco kristalas (Didžioji Britanija) iš abiejų pusių asimetriškai užgarintas auksu. Jo darbinis plotas – $0,636 \text{ cm}^2$, priešingoje pusėje užgarintas auksu plotas buvo $0,283 \text{ cm}^2$. Kvarco kristalas buvo tvirtinamas tarp dviejų silikoninių žiedų ir patalpinus į 2 ml darbinio tūrio celę, prijungiamas prie osciliatoriaus schemos. Celė sukonstruota pagal [74]. Ant aukso sluoksnio elektrochemiškai nusodintas varis iš tirpalo, turinčio $1 \text{ mol/l CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir $0,5 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$. Srovės tankis 10 mA/cm^2 , $15\text{-}20 \text{ s}$. Pagalbiniu elektrodu naudota Pt viela, palyginamasis Ag/AgCl/KCl_{sotus} (potencialų vertės pateikiamos SHE). Lugino kapiliaro atstumas iki darbinio elektrodo centro

2 mm. Elektrolitas nuolat deaeruojamas Ar dujomis. Kompiuteris matavimo metu 1,3 s intervalu fiksuodavo dažnomačio (rezonansinio dažnio) ir voltmetrų (srovės priklausomybę nuo potencialo) parodymus. Kalibravimo konstanta 33,5 Hz/s mA.

4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

4.1. Pusiausvyros šarminiuose Cu(II) – citrato tirpaluose

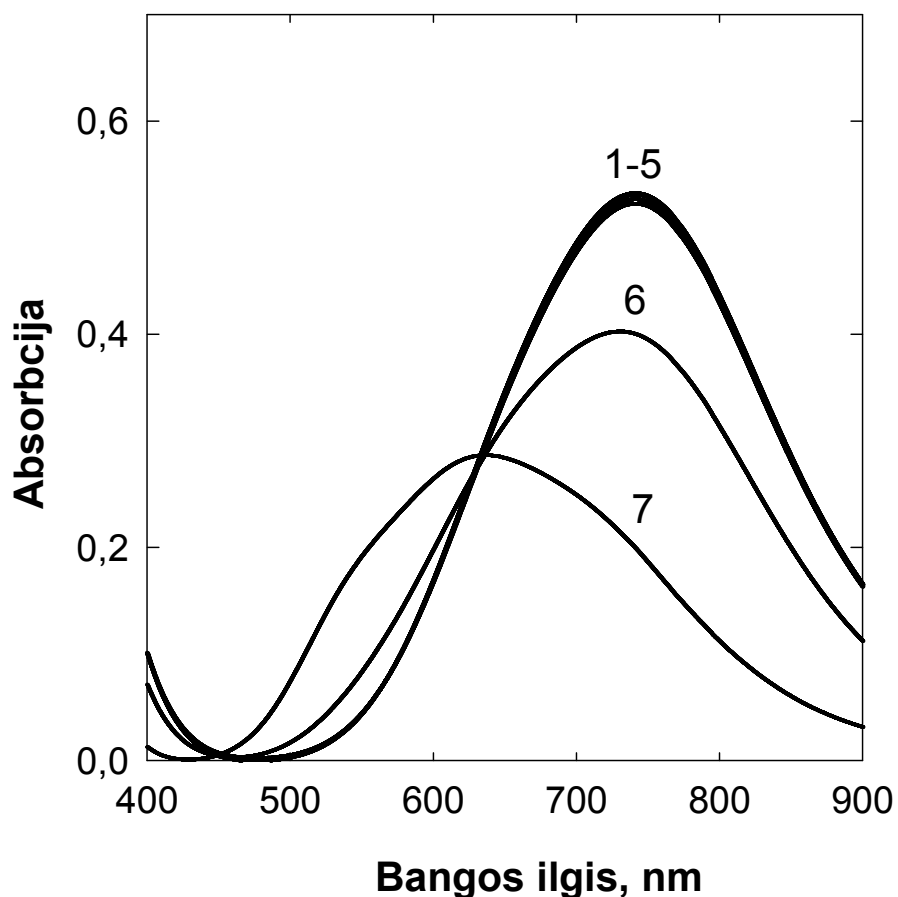
Titruojant vario(II) sulfato ir trinatrio citrato mišinį 1 mol/l NaOH tirpalu nustatytas aiškiai išreikštas pH šuolis, kai $[\text{NaOH}]/[\text{Cu(II)}] = 1$ (5 pav.). Atsižvelgiant į tai, jog citrinų rūgšties ketvirtinės hidroksigrupės pK_4 vertė yra ganėtinai aukšta ($pK_4 = 16$ [110]), t.y., citrinų rūgšties ketvirtinės hidroksigrupės deprotonizacija vyksta tik labai koncentruotų šarmų tirpaluose, pH-metrinio titravimo metodu gauti duomenys parodo, kad Cu(II) jonai žymiu mastu skatina citrinų rūgšties ketvirtinės grupės deprotonizaciją tuo atveju, kai susidaro Cu(II)-citrato kompleksai (5 pav.).



5 pav. Vario sulfato ir trinatrio citrato (Na_3Cit) titravimo 1 mol/l NaOH kreivė. Tirpalo sudėtis (mol/l): $[\text{Cu(II)}] = 0,05$, $[\text{Na}_3\text{Cit}]$: 1) 0,05 ir 2) 0,25. 20 °C.

Iš 5 pav. galime padaryti išvadą, kad kai tirpalų pH yra 8-12, Cu(II) sudaro kompleksą su citrinų rūgšties tetraanijonu, išsiskiriant vienam protonui, t.y. deprotonizuojantis ketvirtinei hidroksigrupei. Literatūroje toks reiškiny

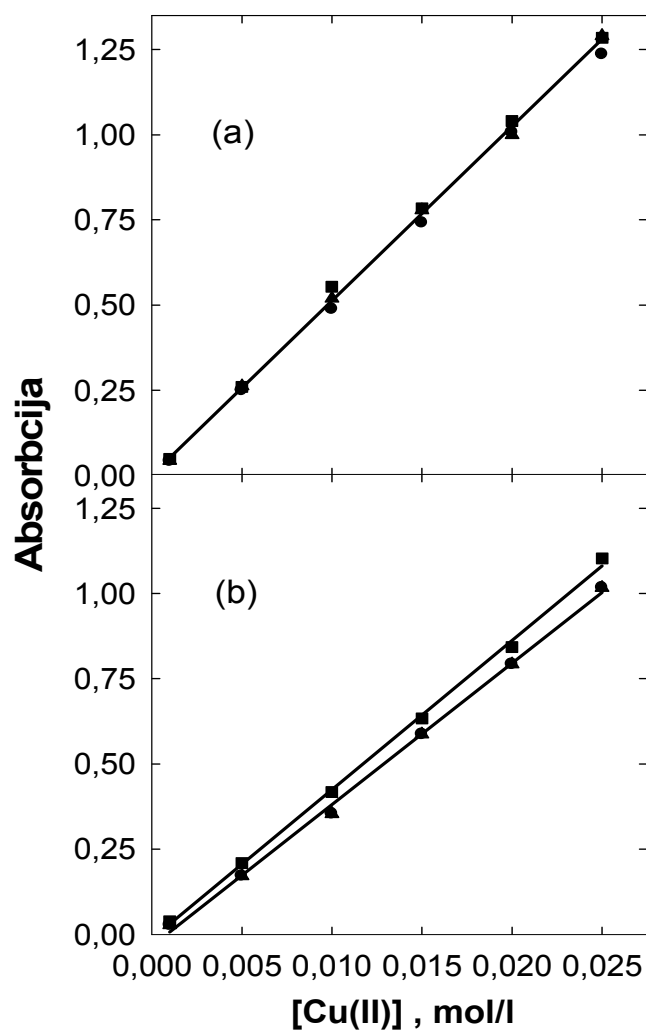
yra žinomas [128-130] ir vadinamas „metal ion promoted deprotonation“ – metalo jonų paankstinta deprotonizacija. Titravimo duomenys (5 pav.) taip pat rodo, kad Cu(II) ir citrato tetraanijono (Cit^{4-}) molinis santykis susidarančiame komplekse yra 1:1.



6 pav. Šarminių Cu(II)-citrato tirpalų šviesos absorbcijos spektrai. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [Na₃Cit] – 0,1. 1 – pH 8; 2 – pH 9; 3 – pH 10; 4 – pH 11; 5 – pH 12; 6 – pH 13; 7 – pH 14.

Atlikus spektrofotometrinius tyrimus, šviesos absorbcijos spektrų vienodumas, kai pH yra 8-12 (6 pav.), patvirtina vienos rūšies komplekso susidarymą. Norėdami patikslinti susidarančio komplekso sudėtį, užrašėme seriją spektrų, kur Cu(II):citrato moliniai santykiai buvo pastovūs ir lygūs 1:1, 1:2 ir 1:5, o Cu(II) koncentracija buvo keičiama. Visais atvejais šviesos

absorbcijos maksimumo priklausomybė nuo Cu(II) koncentracijos buvo tiesinė (7 pav.). Tai akivaizdžiai patvirtina, kad tiriamoje sistemoje nesusidaro polibranduoliniai kompleksai, o tirpale vyraujančio komplekso sudėtis yra CuCit^{2-} .



7 pav. Šviesos absorbcijos priklausomybė nuo Cu(II) jonų koncentracijos šarminiame trinatricio citrato tirpale. Molinis santykis $[\text{Cu(II)}]/[\text{Na}_3\text{Cit}]$: (●)-1:1, (▲)-1:2, (■)-1:5. a) pH = 12, $\lambda = 748$ nm, b) pH = 13, $\lambda = 737$ nm

Didesnio šarmingumo tirpaluose ($\text{pH} > 12$) Cu(II)-citrato tirpalų šviesos absorbcijos spektrai keičiasi – didinant šarmingumą, šviesos absorbcija mažėja, o jos smailės slenkasi į trumpesnių bangų ilgių pusę (6 pav.). Manome, kad minėti kitimai susiję su naujo komplekso, matyt, hidroksikomplekso atsiradimu

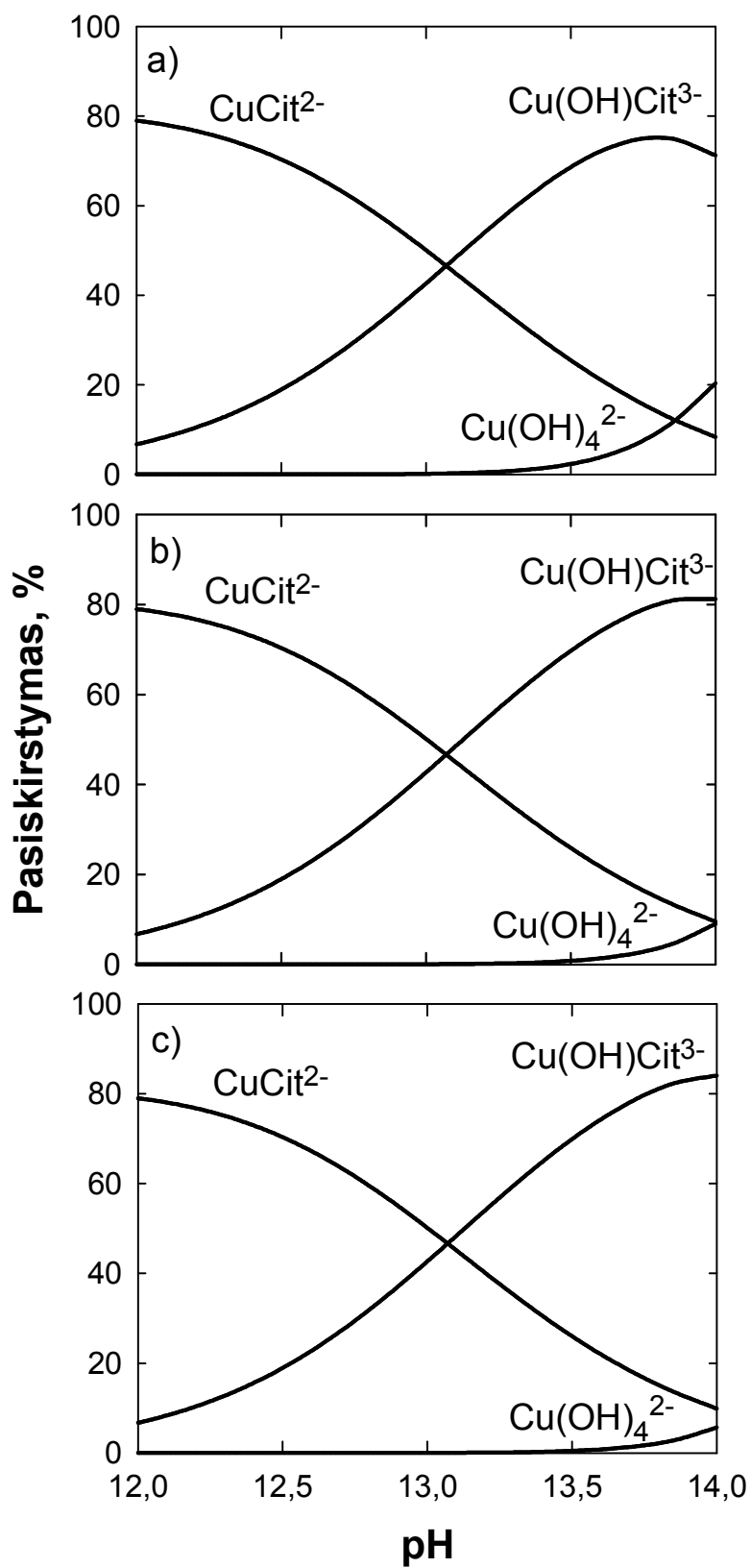
tiriamoje sistemoje, kadangi tirpale ženkliai padidėja OH⁻ jonų koncentracija. Taip pat galima konstatuoti, kad tai ne polibranduolinis kompleksas (žr. [7b pav.]). Reikėtų atkreipti dėmesį į tai, kad toliau didinant tirpalo šarmingumą (pH > 13), šviesos sugertis vėl mažėja, o bangos smailės slenkasi į trumpesnių bangų ilgių pusę. Tai gali būti susiję su Cu(II)-citrato-hidroksikomplekso suirimu ir perėjimu į tetrahidroksikupratą(II).

Taigi tiriamoje sistemoje, mūsų manymu, gali egzistuoti trys kompleksiniai junginiai Cu(II)-citrato tetraanijono kompleksas CuCit^{2-} , Cu(II)-citrato tetraanijono hidroksikompleksas bei stipriai šarminėje terpėje Cu(OH)_4^{2-} .

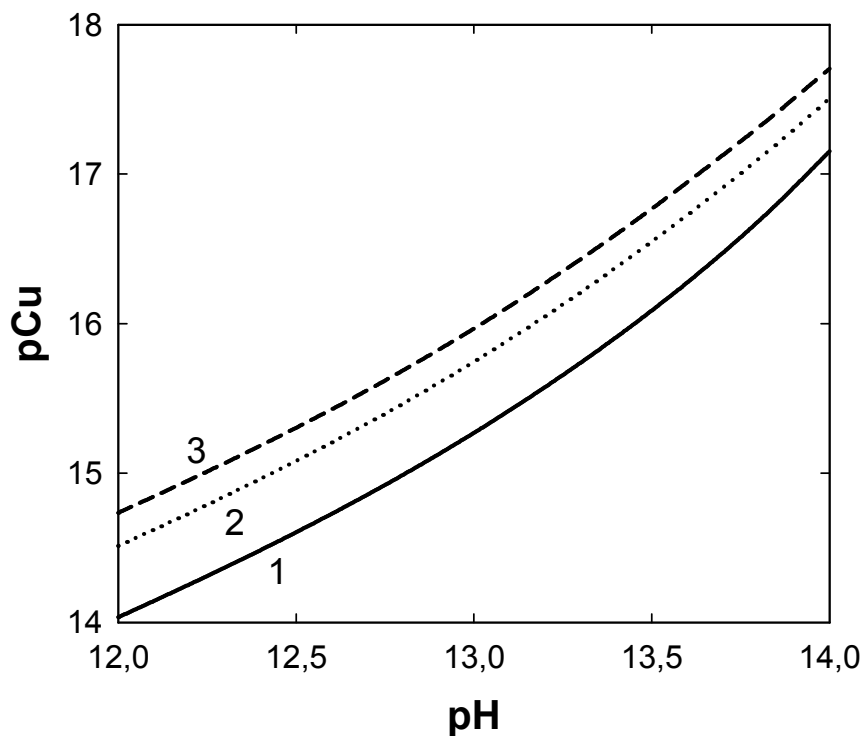
Literatūroje pavyko rasti minėtos sudėties kompleksų patvarumo konstantas: CuCit^{2-} $\log\beta = 18$ [110] ir Cu(OH)Cit^{3-} $\log\beta = 19$ [103] (citrinų rūgšties $\text{p}K_4 = 16$ [110]). Naudojantis Protonic Software programa HySS* (Hyperquad Simulation and Speciation), apskaičiavome Cu(II) pasiskirstymą kompleksais ir laisvų jonų pavidale. Cu(II) jonų pasiskirstymo kompleksais skaičiavimai patvirtina titrimetrinių ir spektrofotometrinių tyrimų rezultatus. Iš 8 pav. matome, kad kai pH < 13 tirpale vyrauja CuCit^{2-} kompleksas. Kai pH > 13 pradeda vyrėti Cu(OH)Cit^{3-} kompleksas, o dar aukštesniuose pH formuojasi tetrahidroksikupratas Cu(OH)_4^{2-} , $\log\beta = 15,5$ [124]. Taip pat iš 8 pav. matyti, kad aukštesnių pH verčių srityse, didėjant ligando koncentracijai tirpale, didėja hidroksikomplekso dalis.

Laisvų, nesurištų į kompleksinius junginius Cu(II) jonų koncentracijos priklausomybė nuo pH pateikta 9 pav. Esant bendrai trinatricio citrato 0,1 ÷ 0,3 mol/l koncentracijai, o vario(II) 0,05 mol/l, laisvų Cu(II) jonų koncentracija, kai pH ≥ 12 neviršija koncentracijos, kuriai esant susidarytų vario(II) hidroksidas, Cu(OH)_2 tirpumo sandauga apie 10^{-19} [24, 25, 26]). Taip pat iš 9 pav. matyti, kad Cu(II) jonų užkompleksinimas, t.y. ir pCu, auga didėjant tirpalo pH bei didinat ligando koncentraciją tirpale.

*Dėkoju Kęstučiui Prušinskui už pagalbą skaičiuojant Cu(II) kompleksų pasiskirstymą kompleksais.



8 pav. Cu(II) jonų pasiskirstymo (%) kompleksais priklausomybė nuo pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [Na₃Cit]: a) 0,1, b) 0,2, c) 0,3.

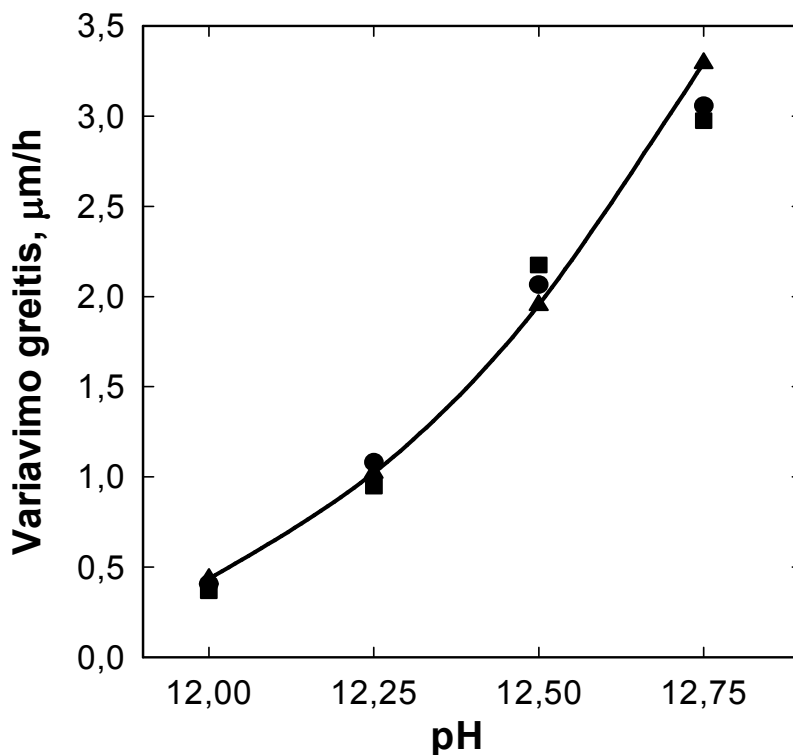


9 pav. pCu priklausomybė nuo pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [Na₃Cit]: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3.

4.2. Vario nusodinimo iš citratinių cheminio variavimo tirpalų kinetika

Vario nusodinimo iš citratinių cheminio variavimo tirpalų bandymai buvo atlikti 12,0 ÷ 13,25 pH intervale, esant skirtingoms trinatricio citrato koncentracijoms tirpale (0,1, 0,2 ir 0,3 mol/l).

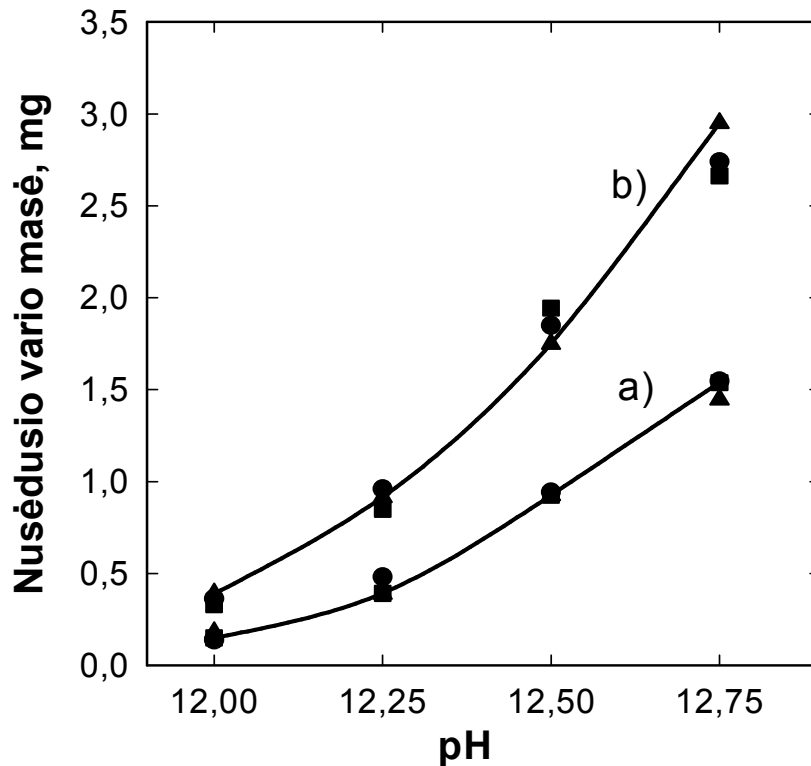
Autokatalizinė Cu(II)-citrato kompleksų redukcija formaldehidu prasideda, kai tirpalų pH yra 12. Tada cheminio variavimo greitis yra ~0,5 μm/h (10 pav.). Didinant šarmingumą procesas greitėja ir didžiausias variavimo greitis (~3 μm/h) pasiekiamas, kai pH = 12,75 (10 pav.). Toliau didinant pH nusodintos dangos masė žymiai sumažėja (1 lentelė), šio sumažėjimo priežastis aptarsime vėliau.



10 pav. Cu nusėdimo greičio priklausomybė nuo tirpalo pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II) – 0,05, [HCHO] – 0,15, [Na₃Cit]: (●)-0,10, (▲)-0,20, (■)-0,30.

Verta pažymėti, kad tirtoje sistemoje cheminio variavimo greitis praktiškai nepriklauso nuo ligando pertekliaus tirpale, o darbiniai tirpalai yra pakankamai stabilūs ir bent valandos bėgyje nevyksta Cu(II) tūrinė redukcija. Gaunamos kompaktiškos vario dangos, tačiau jų spalva priklauso nuo tirpalo pH, kuriame buvo atliekamas cheminis variavimas.

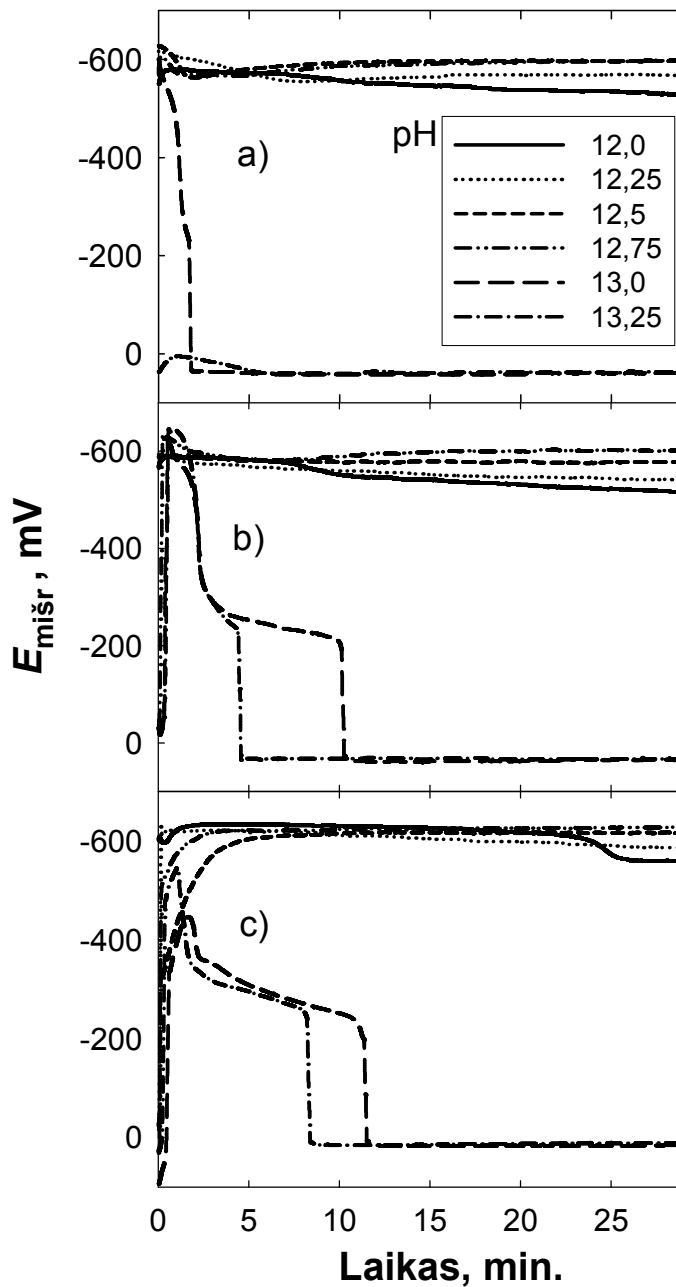
Chemiškai nusėdusio vario masė tiek po 0,5 h, tiek po 1 h kinta eksponentiškai (11 pav.). Esant tai pačiai pH vertei per 1 h nusėdusio Cu masė, yra du kartus didesnė negu praėjus 0,5 h. Galima daryti prielaidą, kad cheminio variavimo proceso indukcinis periodas yra pakankamai trumpas, o kvazistacionari proceso būseną pH intervale (pH 12,00-12,75) pasiekama gana greitai.



11 pav. Chemiškai nusodinto Cu dangos masės priklausomybė nuo tirpalo pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [Na₃Cit]: (●)-0,10, (▲)-0,20, (■)-0,30. Variavimo laikas: a) 0,5 h, b) 1 h.

Minėtą prielaidą patvirtina dengiamo Cu elektrodo mišraus potencialo ($E_{mišr}$) matavimai (12 pav.). Proceso pradžioje, kai tirpalų pH buvo nuo 12 iki 12,75, potencialas neigiamiausių vertę (~ -600 mV) pasiekia po 1-2 min. Po to nežymiai pasistumia teigiamesnių potencialų verčių pusėn ar išlieka maždaug toks pat, t.y. nusistovi kvazistacionarios cheminio variavimo proceso sąlygos, kai potencialas praktiškai nekinta. Nusistovėjus kvazistacionarioms sąlygoms, $E_{mišr}$ yra tuo neigiamesnis, kuo didesnis tirpalo šarmingumas. Tai aiškintina abiejų parcialinių reakcijų (formaldehido anodinės oksidacijos ir Cu(II) kompleksų katodinės redukcijos) potencialų persistūmimu į neigiamesnių verčių pusę. Įdomi detalė, kad Cu(II)-citrato-formaldehido sistemoje skirtumas tarp neigiamiausios ir teigiamiausios $E_{mišr}$ vertės (po indukcinio periodo) yra

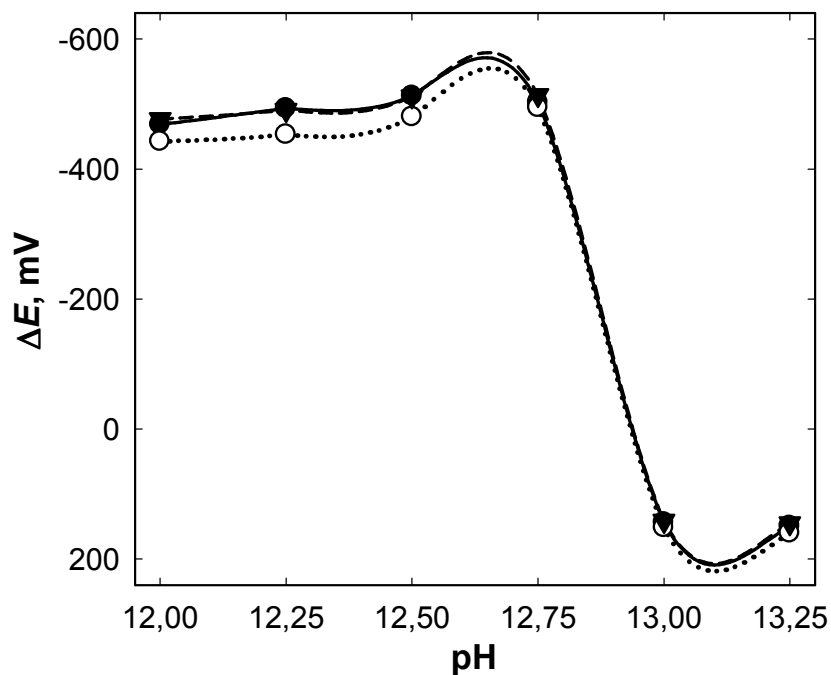
palyginus nedidelis ir tesiekia 70-100 mV, tuo tarpu kitose analogiškose sistemose (su kitais ligandais) šis skirtumas yra žymiai didesnis ir gali siekti apie 200 mV [49] ar net 300 mV [22].



12 pav. Chemiškai dengiamo Cu elektrodo mišraus potencialo ($E_{mišr}$) priklausomybė nuo laiko. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [Na₃Cit]: a) 0,10, b) 0,20, c) 0,30.

Tirtuose tirpaluose mišrus Cu potencialas mažai keičiasi padidinus citrato koncentraciją 2 ar 3 kartus (12 b,c pav., 2 lentelė).

Cheminės metalizacijos sistemose elektrodo viršitampis apibūdinamas sistemos mišraus potencialo ($E_{mišr}$) ir metalo elektrodo pusiausvyrojo potencialo (E_p) skirtumu: $\Delta E = E_{mišr} - E_p$. Viršitampio skaičiavimui mūsų tirtose sistemose naudojome $E_{mišr}$ vertes, išmatuotas praėjus 25 min. nuo proceso pradžios, o teorines Cu elektrodo pusiausvyrojo potencialo (E_p) vertes apskaičiavome pagal Nernsto lygtį, remiantis 9 pav. duomenimis. Iš 13 paveikslą matyti, kad gautos viršitampio vertės koreliuoja su Cu nusėdimo greičiu (10 pav.) ir neigiamėja didinant tirpalo pH iki 12,5 - 12,75 bei mažai priklauso nuo ligando koncentracijos tirpale. Didinant pH > 12,75, viršitampis staigiai pradeda teigiamėti ir jo skaitmeninės vertės tampa teigiamomis. Tai, matyt, susiję su vario paviršiaus pasyvacija.



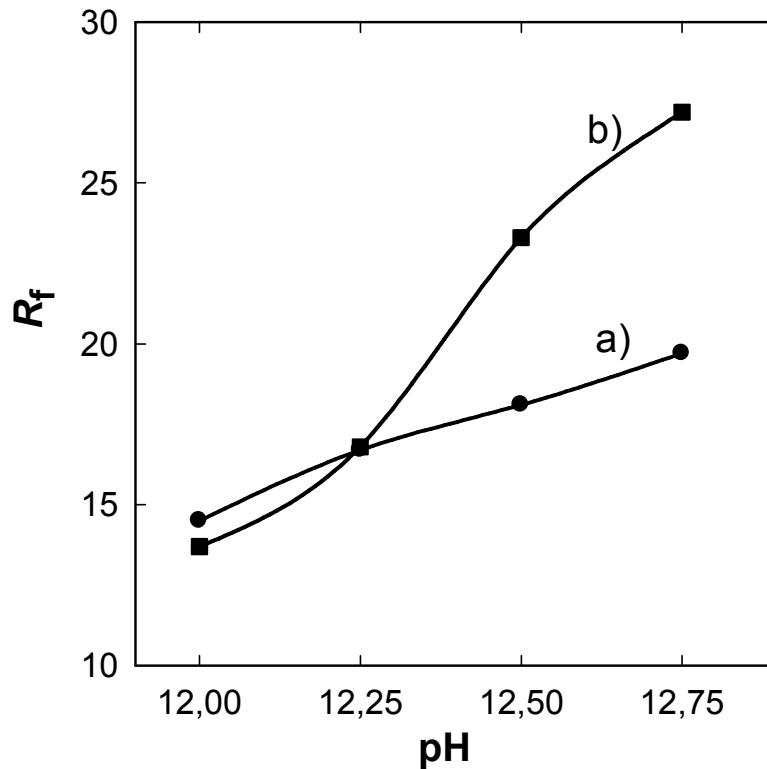
13 pav. Viršitampio priklausomybė nuo pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [Na₃Cit]: (●)-0,10, (○)-0,20, (▼)-0,30.

Kaip jau minėjome, gaunamų vario dangų spalva priklauso nuo variavimo tirpalo pH ir gali kisti nuo rusvos ($\text{pH} = 12$) iki tamsiai rudos ($\text{pH} = 12,75$). Tokių spalvų vario dangos būdingos chemiškai nusodintoms dangoms su išvystytu paviršiumi ir gali būti siejamos su gaunamų dangų tikrojo paviršiaus ploto didėjimu cheminio variavimo proceso metu.

Pagrindu naudoto elektrochemiškai variu dengto platinos elektrodo šiurkštumo koeficiento (R_f) vertė yra santykinai nedidelė ir lygi 1,5. Literatūroje tokiomis pačiomis elektrocheminėmis sąlygomis ir tos pačios sudėties elektrocheminio variavimo tirpale nusodintos Cu dangos šiurkštumo faktorius nurodomas 2,2 [50, 53]. Šis R_f skirtumas gali būti priskiriamas skirtingam Pt, ant kurios nusodinamas varis, tikrajam paviršiaus plotui, t.y. šiurkštumui.

Tuo tarpu iš citratinių tirpalų chemiškai nusodintos dangos pasižymi labiau išvystytu paviršiumi, jų R_f kinta apytikriai nuo 14 iki 28 (14 pav.). Palyginus vario nusodinimo greičio (10 pav., 2 lentelė) ir šiurkštumo koeficiento R_f (14 pav., 2 lentelė) priklausomybes nuo pH, stebima koreliacija tarp šių cheminio variavimo parametrų, ypač tirpaluose esant didesniai trinatricio citrato pertekliui. Ši koreliacija atitinka žinomą tendenciją, jog elektrochemiškai nusodinant varį, lygesnės dangos formuojasi esant mažesniems nusodinimo greičiams.

Atskirai reiktų panagrinėti procesus, vykstančius 13 ir 13,25 pH verčių zonoje, kur stebimas ryškus proceso greičio sulėtėjimas. Tokio sulėtėjimo priežastimi gali būti katalizinio vario paviršiaus būsenos pokyčiai aukštesnių pH verčių zonoje, pvz. paviršiaus pasyvacija dėl Cu(I) junginių susidarymo, kurie sulėtina ar visai sustabdo formaldehido anodinės oksidacijos procesą, o tuo pačiu ir visą cheminio variavimo procesą.



14 pav. Chemiškai nusodinto Cu dangos paviršiaus šiurkštumo faktoriaus (R_f) priklausomybė nuo tirpalo pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [Na₃Cit]: a) 0,10, b) 0,30. Variavimo laikas 1 h.

Cu paviršiaus pasyvacijos faktą, t.y. Cu₂O susidarymą vario paviršiuje, patvirtina $E_{mišr}$ matavimai – rodantys, kad priklausomai nuo pH, citrato koncentracijos tirpale ir laiko, dangos potencialas tampa santykinai labai teigiamu ir visais atvejais pasiekia pastovią apie +20 mV vertę. Toks teigiamas potencialas pasiekiamas per pirmąsias 2-12 proceso minučių (12 pav.). Remiantis standartinių redokso potencialų vertėmis, galima pasakyti, kad minėtų potencialų zonoje Cu(II) gali būti redukuotas iki Cu(I), o ne iki metalinio vario. Kaip rodo literatūriniai duomenys, susidarantis Cu(I) junginys yra Cu₂O [127]. Galima paminėti, kad Cu₂O susidarymas yra autokatalizinis procesas, kai šarminėje terpėje Cu(II) kompleksas redukuojamas formaldehidu [36]. Taip pat įdomu, kad susidarantis Cu₂O sluoksnis proceso metu auga nuo

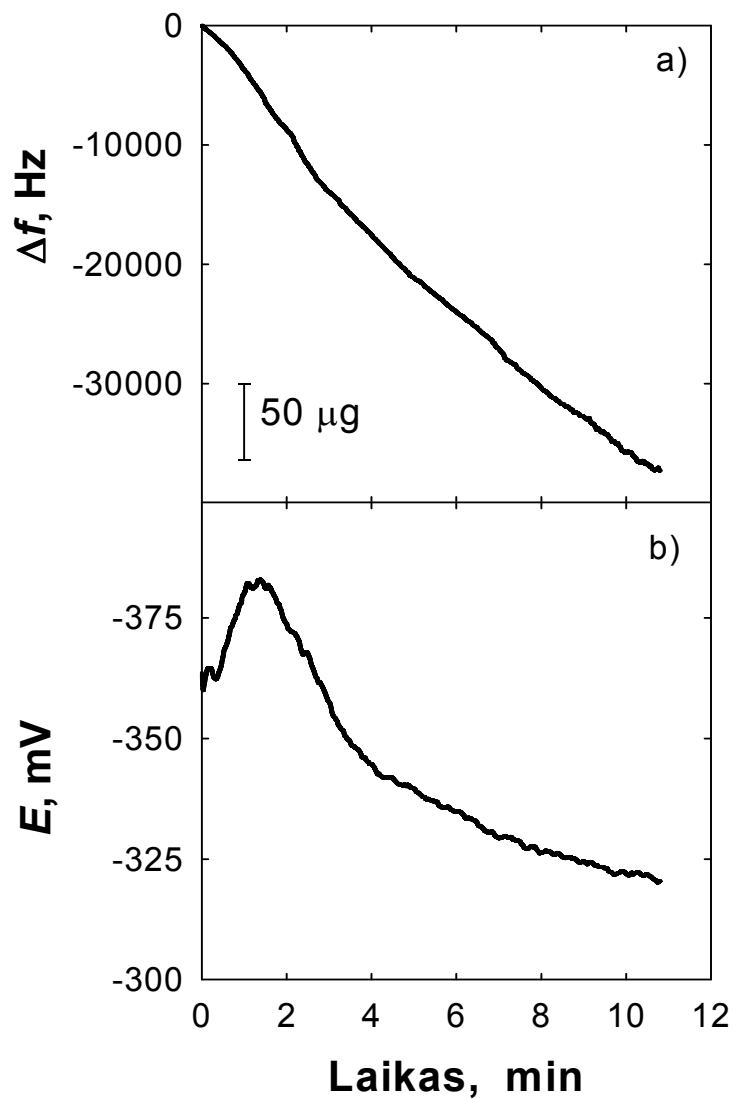
0,2 iki 0,35 mg esant dvigubai citrato koncentracijai lyginant su Cu(II), o padidinus citrato koncentraciją nusėdusios dangos masė padidėja iki 1,1 mg/1h (1 lentelė).

1 lentelė. Cu elektrodo masės didėjimo (Δm) priklausomybė nuo laiko ir tirpalo pH cheminio variavimo tirpale. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [Na₃Cit] – 0,1; 0,2; 0,3. [Cu(II)]:[Na₃Cit] koncentracijų santykiai pateikti lentelėje.

pH	[Cu(II)]:[Na ₃ Cit] 1:2		[Cu(II)]:[Na ₃ Cit] 1:4		[Cu(II)]:[Na ₃ Cit] 1:6	
	Δm (mg)					
	po 0,5 h	po 1 h	po 0,5 h	po 1 h	po 0,5 h	po 1 h
13,00	0,25	0,35	0,90	1,10	0,80	1,00
13,25	0,20	0,30	0,60	0,85	0,70	0,80

Ypatingo dėmesio, mūsų manymu, nusipelno rezultatai pateikti (12 b ir c pav.) ir rodantys procesą, vykstantį kai $E_{mišr}$ vertė yra -200 – -300 mV. Tokio pobūdžio duomenų literatūroje nepavyko rasti, nors pvz., potencialo osciliacijos šarminėje Cu(II)-citrato sistemoje yra žinomos galvaniskai nusodinant varį [131]. Tačiau mūsų eksperimento sąlygomis osciliacijos nėra stebimos, o potencialas išlieka gana ilgą laiką tarpinėje zonoje (-200 – -300 mV), t.y. tarp potencialo, kai sėda metalinis varis (apie -600 mV) ar darosi Cu₂O sluoksnis (apie 0 mV) (12 b ir c pav.).

Minėtą reiškinį tyrėme kvarco kristalo mikrogravimetrijos metodu, norėdami nustatyti proceso greitį *in situ*. Nustatyta, kad procesas vyksta greičiu, sulyginamu su cheminio variavimo greičiu (15 pav.). Tačiau daryti išvadas, koks čia procesas vyksta šiuo metu negalime, reikia atlikti papildomų tyrimų, naudojant Rentgeno spindulių difrakcijos ir kt. metodus.



15 pav. Kvarco kristalo osciliacijos (a) ir chemiškai dengiamo Cu elektrodo mišraus potencialo ($E_{mišr}$) (b) kitimas. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [Na₃Cit] – 0,20, pH = 13,0.

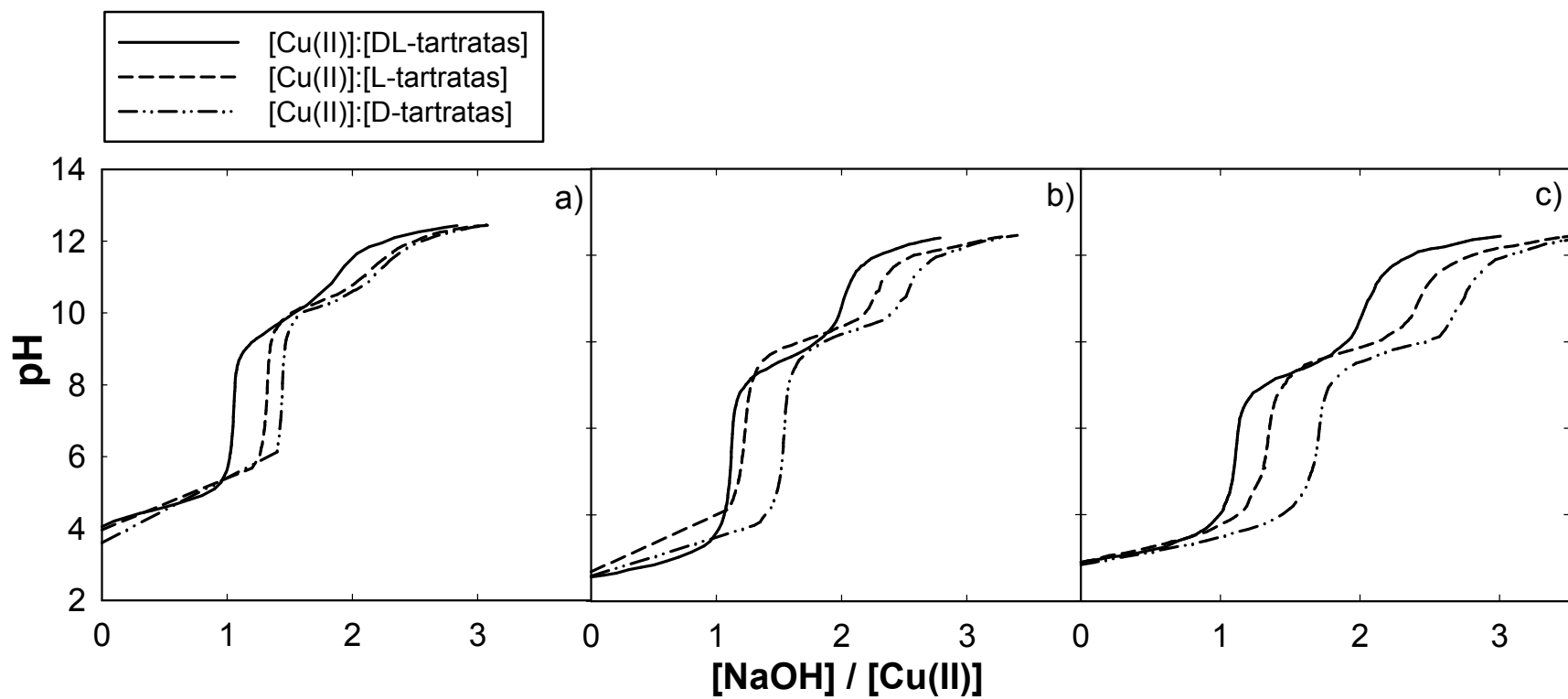
2 lentelė. Autokatalizinio vario nusodinimo proceso iš citratinų tirpalų parametrai. Cheminio variavimo tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05; [HCHO] – 0,15; [Na₃Cit] koncentracija ir pH – nurodyti lentelėje.

[Na ₃ Cit] mol/l	pH	v (μm/h) po 60 min	R_f po 60 min	Neigiamiausia $E_{mišr}$ vertė (mV)	$E_{mišr}$ (mV) po 25 min	E_p (mV)	ΔE (mV)
0,1	12,00	0,4	14,5	-579	-533	-64	-468
	12,25	1,1	16,7	-617	-569	-75	-493
	12,50	2,1	18,1	-628	-597	-84	-512
	12,75	3,1	19,7	-605	-595	-93	-502
0,2	12,00	0,4	18,9	-589	-521	-78	-442
	12,25	1,0	24,8	-601	-542	-89	-453
	12,50	2,0	21,8	-591	-577	-97	-480
	12,75	3,3	24,2	-628	-601	-107	-494
0,3	12,00	0,3	13,7	-634	-562	-85	-476
	12,25	1,0	16,8	-621	-585	-96	-490
	12,50	2,2	23,3	-618	-616	-104	-511
	12,75	3,0	27,2	-627	-627	-113	-513

4.3. Pusiausvyros šarminiuose Cu(II) – D-, L- ir DL – tartratų tirpaluose

Kaip ir citrato atveju, buvo atlikti Cu(II)-tartrato izomerų pH-metriniai titravimai. Čia reiktų paminėti, kad prieš titravimą vyno rūgšties izomerai buvo neutralizuoti NaOH tirpalu moliniu santykiu 1:2, t. y. buvo neutralizuotos abi rūgštinės karboksigrupės.

Iš literatūroje pateikiamų duomenų žinoma, kad vyno rūgšties hidroksigrupės pK_3 vertė yra 14,3 [68], t.y. hidroksigrupės deprotonizacija vyksta tik gana koncentruotuose šarmų tirpaluose. Tačiau pH-metrinio titravimo metodu gauti duomenys parodo, kad Cu(II) jonai paankstina vyno rūgšties –OH grupės deprotonizaciją tuo atveju, kai susidaro Cu(II)-tartrato kompleksai (16 pav.). Iš minėto paveikslo matome, kad kai tirpalų pH yra 4-10, Cu(II) sudaro kompleksą su vyno rūgšties trianijonu, išsiskiriant vienam protonui, t.y. deprotonuojantis vienai iš vyno rūgšties hidroksigrupių. Literatūroje toks fenomenas yra žinomas ir vadinamas „metal ion promoted deprotonation“ – metalo jonų paankstinta deprotonizacija [128-130]. Titravimo duomenys (16 pav.) taip pat rodo, kad Cu(II) ir tartrato trianijono (T^{3-}) molinis santykis susidarančiame komplekse yra 1:1, o susidarančio komplekso sudėtis galėtų būti CuT^- . Tačiau vyno rūgšties atveju, skirtingai nei citrato, titravimo kreivėse stebimas dar vienas pH šuolis (pH 10-12), kai $[NaOH]:[Cu(II)]$ molinis santykis yra apie 2. Šis faktas rodo, kad tirpale pusiausvyroje atsiranda dar vienas Cu(II)-tartrato kompleksinis junginys. Kalbant apie galimą šio junginio sudėtį, tikėtini du variantai: 1) galimai vykstant antrosios vyno rūgšties –OH grupės deprotonizacijai (taip pat paskatintai Cu(II) jonų), susidaro Cu(II) ir tartrato tetraanijono (T^{4-}) kompleksas CuT^{2-} ; 2) antruoju atveju galimas hidroksikomplekso susidarymas. Šiuo atveju aukštesnių pH verčių tirpaluose į susidariusio CuT^- komplekso sudėtį gali įeiti –OH grupė, susidarant kompleksui $CuT(OH)^{2-}$.



16 pav. Vario sulfato ir D-, L-, DL-tartratų titravimo 1 mol/l NaOH kreivės. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)]-0,05, [tartratai]: a) 0,05, b) 0,1 ir c) 0,25.

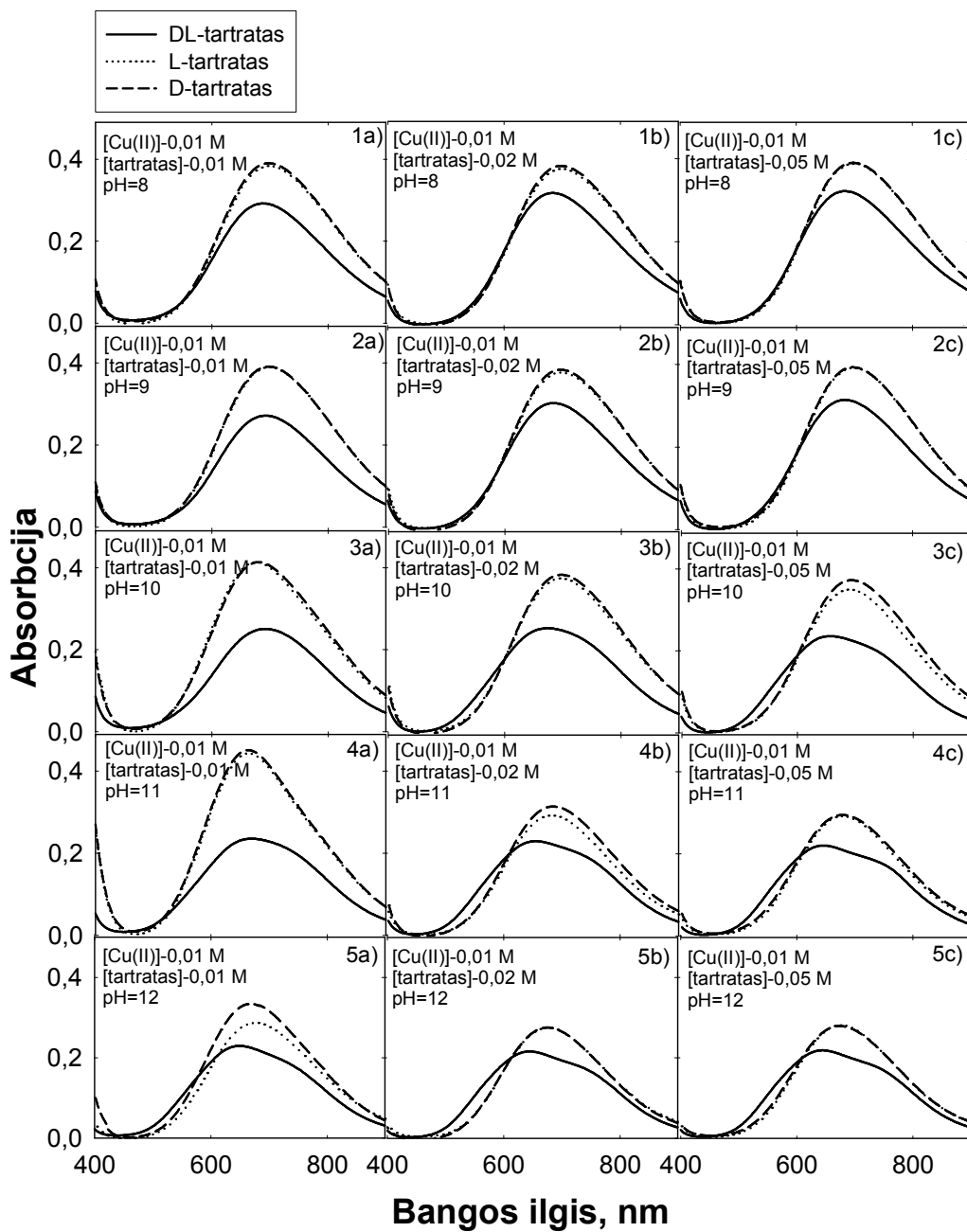
Hidroksikomplekso susidarymas pilnai tikėtinas, nes, pvz., kai pH yra 12, OH^- jonų koncentracija tirpale yra apie 0,01 mol/l, t. y. santykinai aukšta ir netolima Cu(II) jonų koncentracijai. Abu aptarti variantai tikėtini (nors dibranduolinių Cu_2T_2 pavidalo kompleksų susidarymo taip pat negalima atmesti), tačiau tiksliai nustatyti susidarančio komplekso sudėtį mūsų turimos metodikos neleidžia, tam, matyt, tinkama būtų EPR (elektronų paramagnetinio rezonanso) spektroskopija.

Literatūroje nurodoma, kad Cu(II) kompleksų su L- ir DL-tartratais patvarumo konstantos yra labai panašios, o Cu(II) jonų užkompleksinimas beveik vienodas [117]. Deja, nėra duomenų apie Cu(II) ir D-tartrato sąveiką šarminiuose tirpaluose, bei, atitinkamai, ir apie Cu(II) jonų užkompleksinimą šarminiuose D-tartrato tirpaluose.

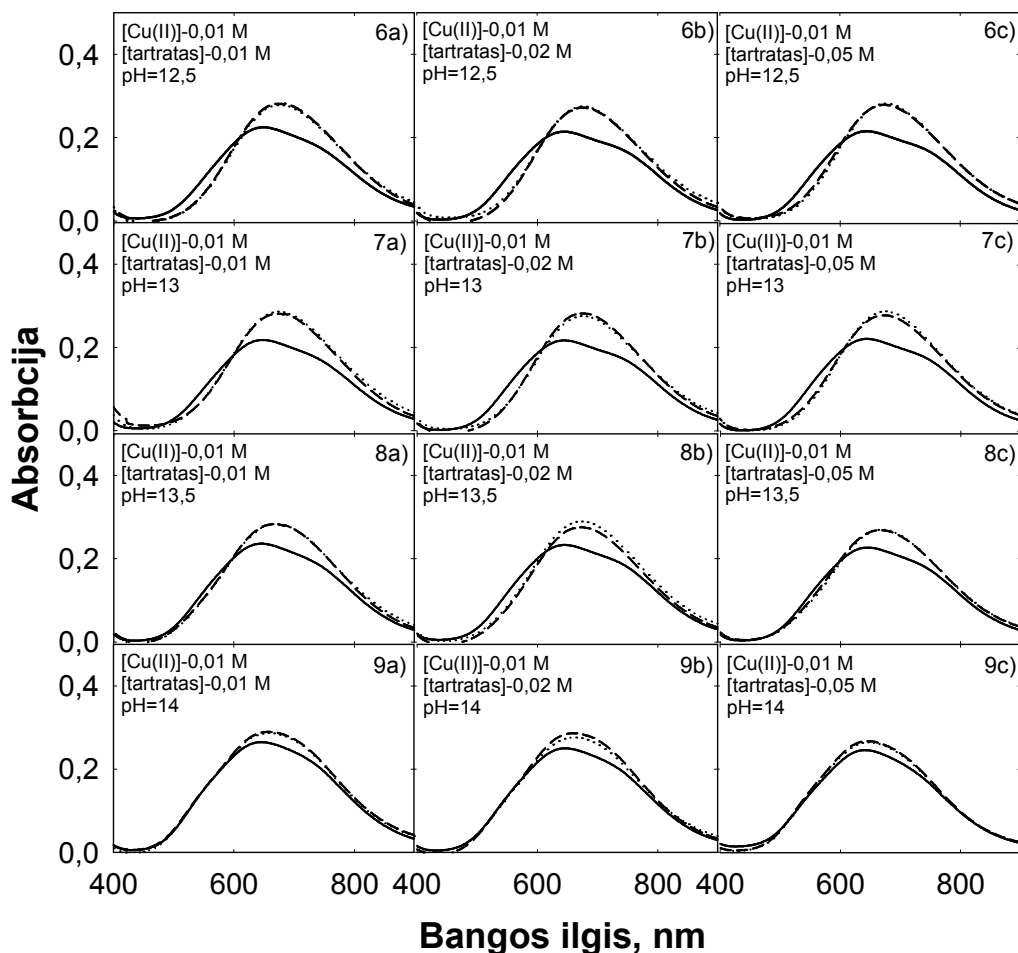
Cu(II) ir vyno rūgšties izomerų kompleksų optinių charakteristikų palyginimui užrašėme eilę spektrų (17₁₋₉ pav.), tirpaluose kur pH buvo keičiamas nuo 8 iki 14, o Cu(II) :ligando santykis sistemoje buvo 1:1, 1:2, 1:5. Iš šviesos absorbcijos spektrų matome, kad daugumoj atvejų D- ir L-tartrato tirpalų absorbcijos spektrai visiškai sutampa, arba yra labai artimi (17₁₋₅ ir 17₆₋₉ pav.).

Atsižvelgiant į gautus duomenis, galime manyti, kad Cu(II) -D-tartrato kompleksų susidarymo pusiausvyros turėtų būti labai panašios į Cu(II) -L-tartrato, kaip ir Cu(II) jonų užkompleksinimas, todėl darome prielaidą, kad ir šių tartratų izomerų kompleksų patvarumas yra panašus ar netgi vienodas.

Tuo tarpu DL-tartrato tirpaluose šviesos sugėrimo spektras ženkliai skiriasi (17₁₋₅ ir 17₆₋₉ pav.), nors kompleksų patvarumo konstantos skiriasi nežymiai lyginant su L-tartratu. Mes manome, kad šiuos skirtumus greičiausiai lemia skirtinga šių kompleksų erdvinė struktūra, o tai atsispindi jų optinėse charakteristikose. Tai patvirtina ir individualūs spektrai Cu(II) kompleksų su D- ir L- tartratais, Cu(II) spektrai su L- ir D-tartratų mišiniu bei DL-tartratu. Cu(II) kompleksų su L- ir D- tartratais spektrai sutampa tarpusavyje, o L- ir D-tartratų mišinio šviesos sugėrimo spektras sutampa su DL-tartrato spektru (18 pav.).



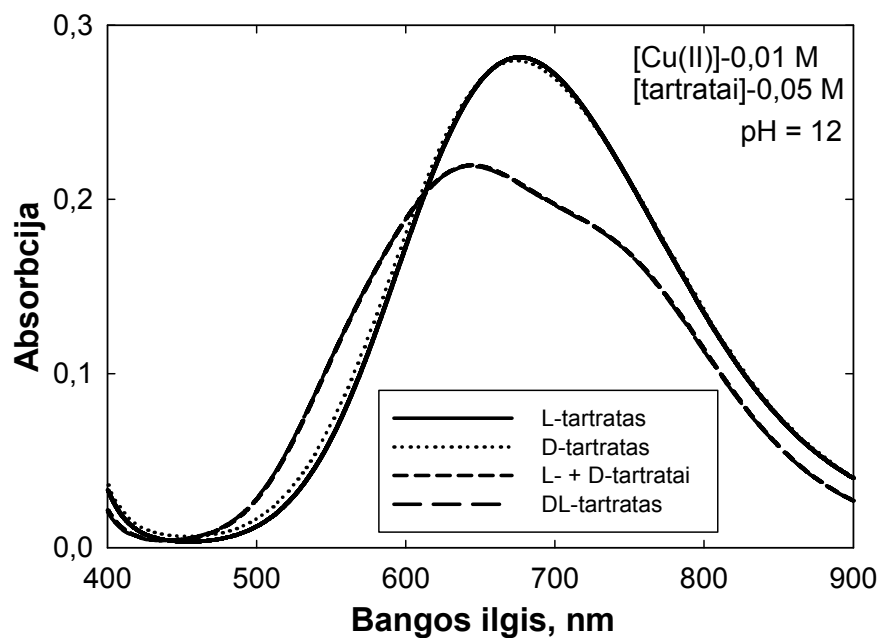
17₁₋₅ pav. Šarminių Cu(II)-D-, L-, ir DL-tartratų tirpalų šviesos absorbcijos spektrai.



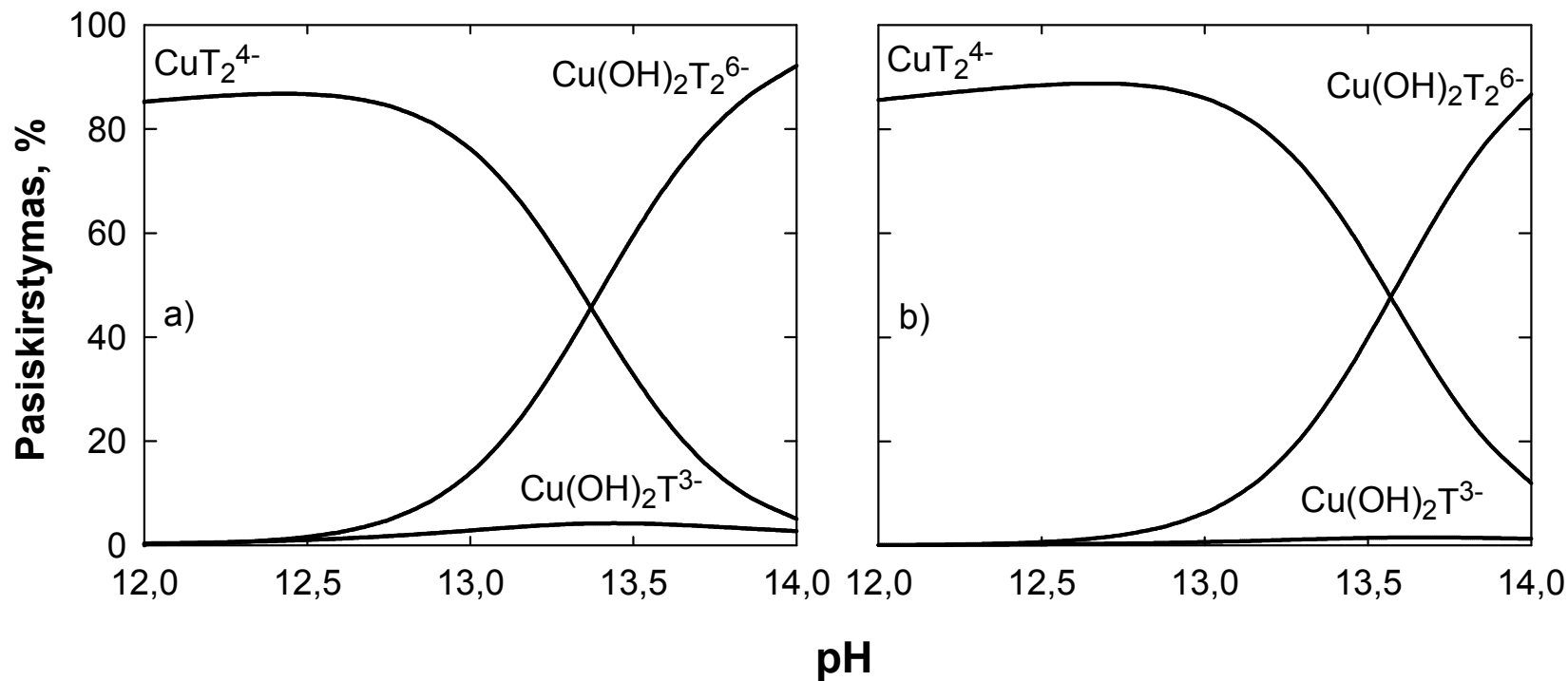
17.9 pav. Šarminių Cu(II)-D-, L-, ir DL-tartratų tirpalų šviesos absorbcijos spektrai.

Atsižvelgiant į turimus rezultatus, skaičiuojant Cu(II) jonų pasiskirstymą kompleksais pagal [117] darbe pateiktus duomenis apie sudaromus kompleksus ir jų patvarumo konstantų logaritmus, priėmėme, kad Cu(II)-D-tartrato kompleksų patvarumo konstantų vertės atitinkamai lygios Cu(II)-L-tartrato kompleksų patvarumo konstantų vertėms. Iš 19 pav. matome, kad modeliniame cheminio variavimo tirpale CuT_2^{4-} kompleksas vyrauja pH esant 12 – 13, o hidroksikompleksas $\text{CuT}_2(\text{OH})_2^{6-}$ pradeda formuotis pH esant apie 12,5 ir vyrauja, esant $\text{pH} > 13$. $\text{CuT}(\text{OH})_2^{3-}$ kompleksas egzistuoja tik labai aukšto šarmingumo tirpaluose. Gauti rezultatai rodo, kad Cu(II) jonų

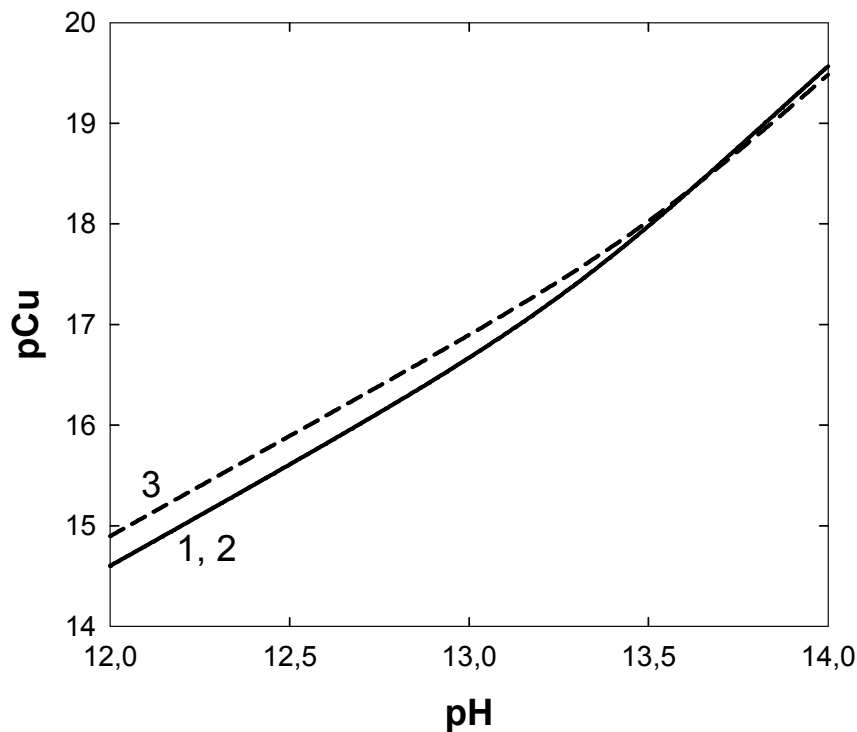
pasiskirstymas kompleksais šarminiuose skirtingų vyno rūgšties izomerų tirpaluose skiriasi nežymiai (19 pav.). Ta pati tendencija stebima ir Cu(II) užkompleksinimo skaičiavimo rezultatuose: 20 pav. Duomenys rodo, kad Cu(II) užkompleksinimas auga didėjant tirpalo pH ir nežymiai skiriasi DL-tartrato tirpale nuo užkompleksinimo L-ar D- tartrato tirpaluose.



18 pav. Šarminių Cu(II)-D-, L-, ir DL-tartratų tirpalų šviesos absorbcijos spektrai.

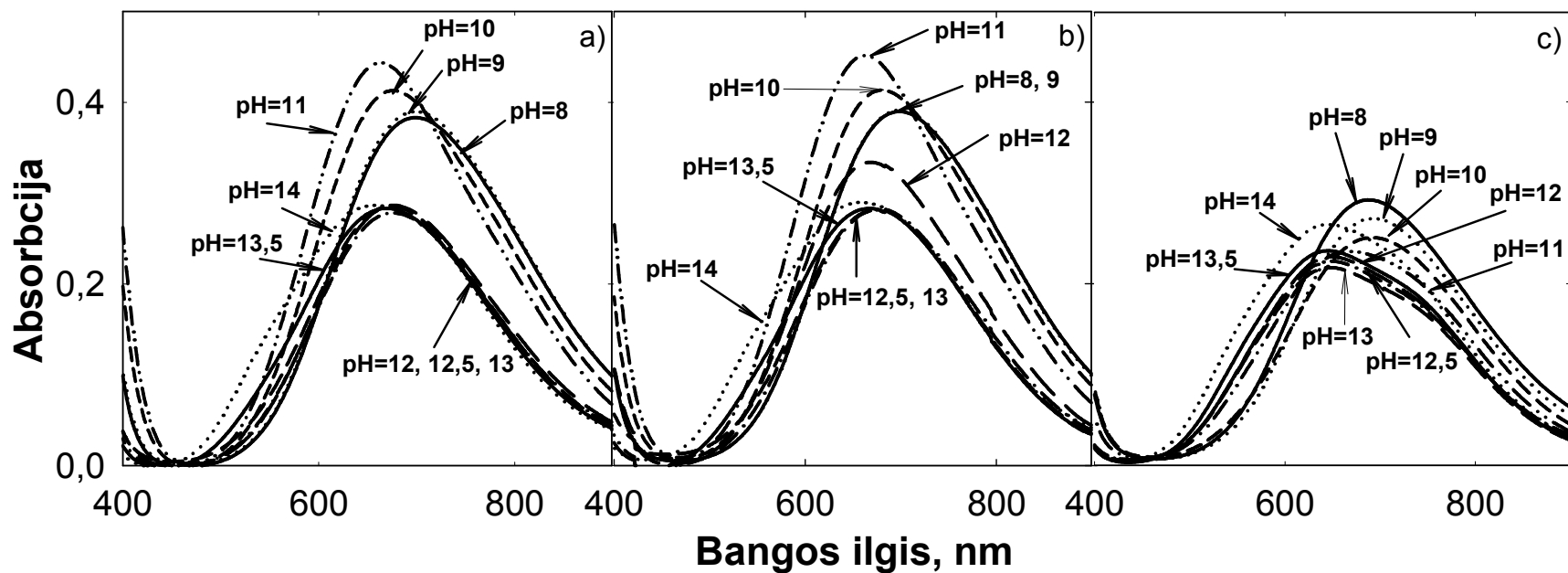


19 pav. Cu(II) jonų pasiskirstymo (%) kompleksais priklausomybė nuo pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [tartratai] – 0,15.
 a) D- ir L-tartratas; b) DL-tartratas.

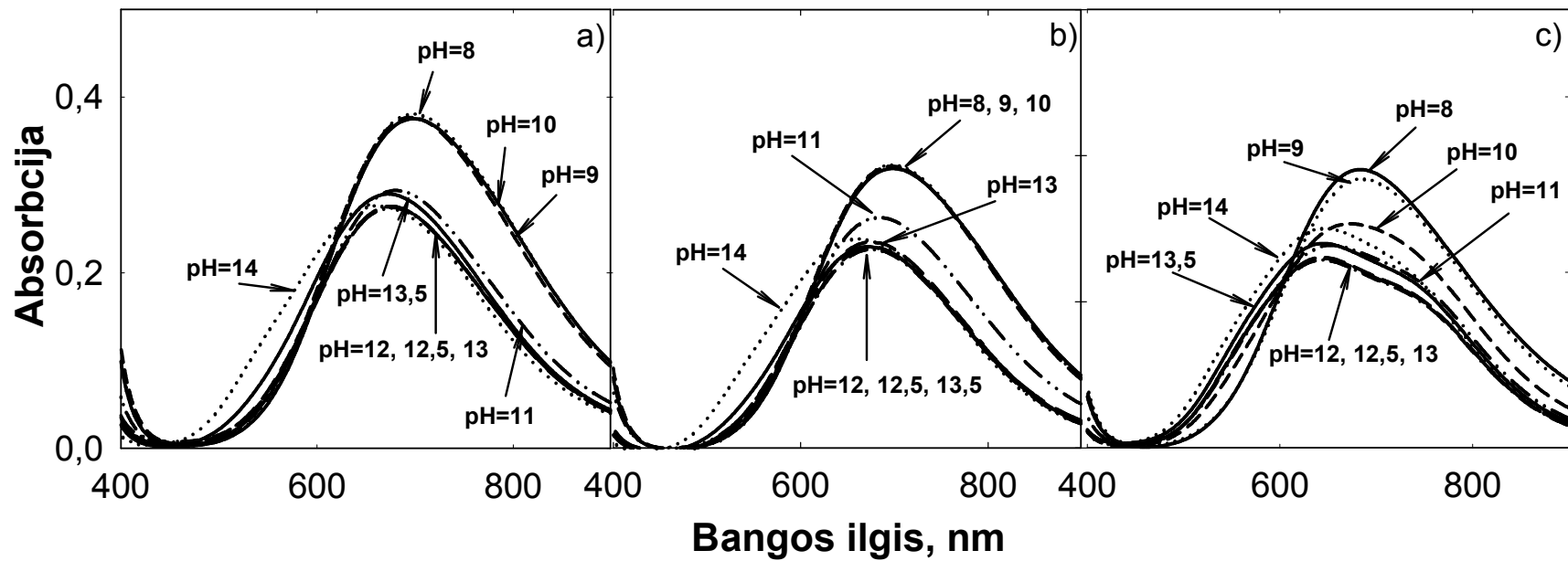


20 pav. pCu priklausomybė nuo pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [tartratai] – 0,15. 1 – D- tartratas, 2 – L- tartratas, 3 – DL- tartratas.

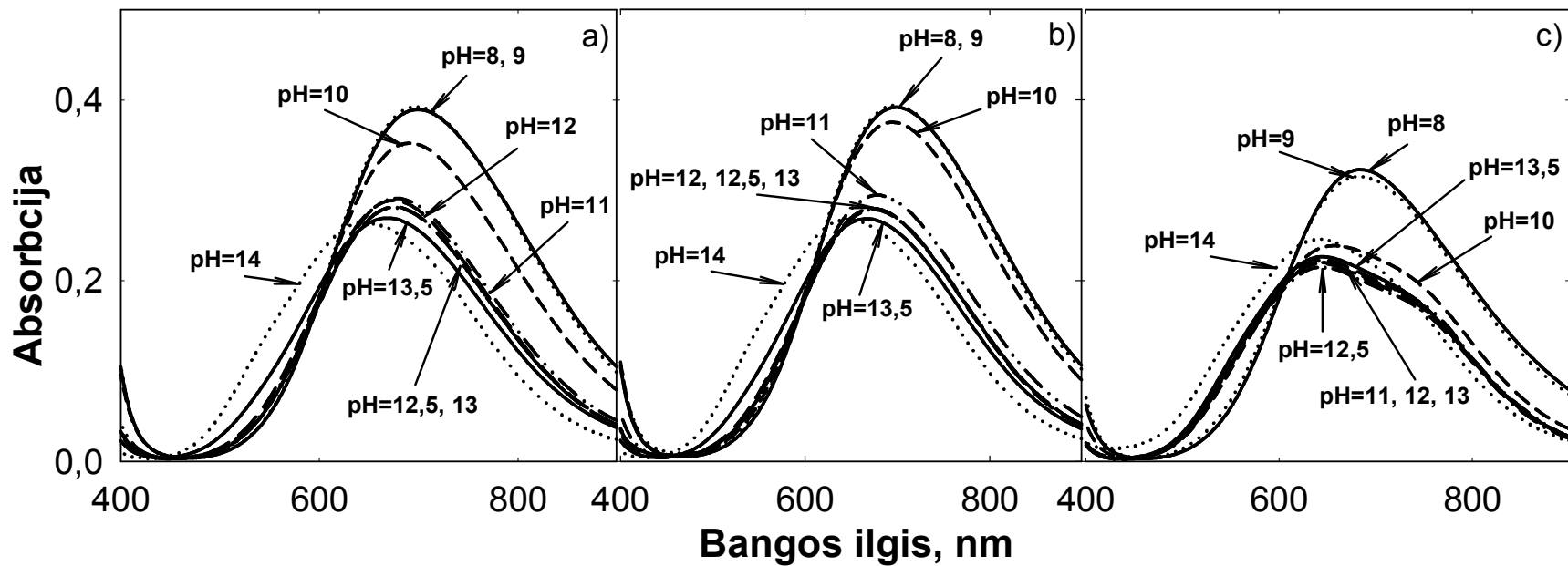
Reikėtų paminėti, kad mūsų išmatuota Cu(II) kompleksų su D-, L- ir DL-tartratais šviesos absorbcijos spektrų priklausomybė nuo pH (21-23 pav.) ne visada atitinka pH-metrinio titravimo rezultatus bei rezultatus, gautus skaičiuojant Cu(II) jonų pasiskirstymą kompleksais (19 pav.), pasinaudojant anksčiau nustatytomis patvarumo konstantų vertėmis. Šis neatitikimas galimas dėl skirtinguose eksperimentuose naudotų tirpalų skirtingų koncentracijų, o tai taip pat gali būti susiję ir su skaičiavimams panaudotais literatūriniais duomenimis [117] apie kompleksų patvarumo konstantų vertes – pastarosios buvo nustatytos esant ligando pertekliui 10 bei daugiau kartų, o mūsų atveju Cu(II)-ligando santykis neviršijo 5. Norint detaliau paaiškinti šį nesutapimą, reikėtų atlikti papildomus tyrimus, naudojant, pvz., spektrofotometrinių ligando pakeitimo metodą ar pan.



21 pav. Šarminių Cu(II)-D-, L-, ir DL-tartratų tirpalų šviesos absorbcijos spektrai. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)]-0,01, [L-, D-, DL- tartratas]-0,01. a) L-tartratas, b) D-tartratas, c) DL-tartratas.



22 pav. Šarminių Cu(II)-D-, L-, ir DL-tartratų tirpalų šviesos absorbcijos spektrai. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)]-0,01, [L-, D-, DL- tartratas]-0,02. a) L-tartratas, b) D-tartratas, c) DL-tartratas.



23 pav. Šarminių Cu(II)-D-, L-, ir DL-tartratų tirpalų šviesos absorbcijos spektrai. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)]-0,01, [L-, D-, DL- tartratas]-0,05. a) L-tartratas, b) D-tartratas, c) DL-tartratas.

4.4. Cheminis variavimas iš šarminių formaldehidinių D-, L- ir DL-tartratinų cheminio variavimo tirpalų

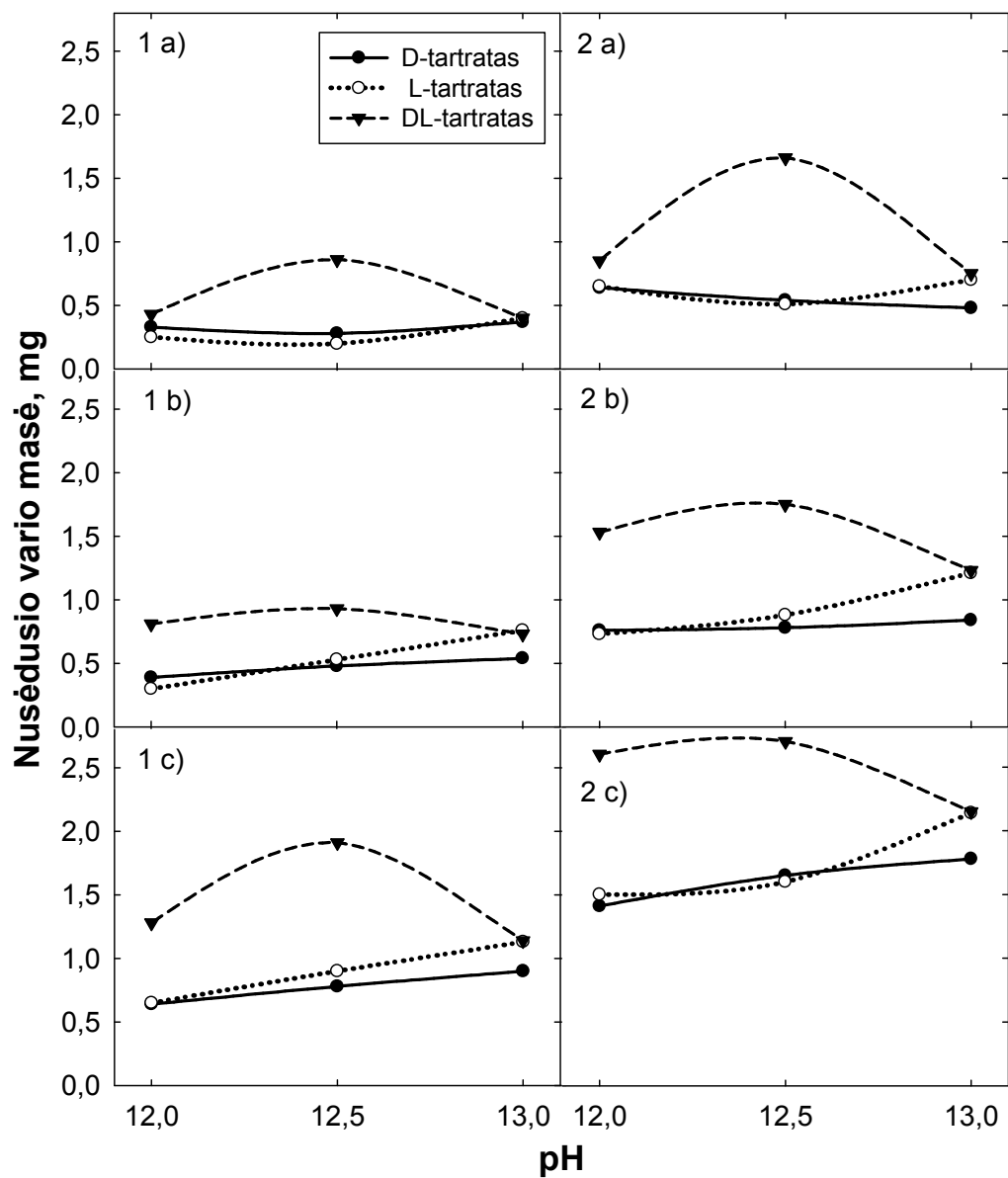
4.4.1. Vario nusodinimo iš D-, L- ir DL-tartratinų tirpalų priklausomybė nuo pH, temperatūros ir ligando izomero

Iš 4.3 skyriuje pateiktų duomenų matyti, kad mūsų tirtų vyno rūgšties izomerų Cu(II)-tartrato kompleksų patvarumo konstantų vertės labai panašios, o taip pat ir Cu(II) jonų užkompleksinimas praktiškai sutampa. Tuo tarpu autokatalizinės Cu(II) redukcijos formaldehidu iš D-, L- ir DL-tartratinų tirpalų kinetiniai parametrai skiriasi bei priklauso nuo tirpalo pH, temperatūros bei naudojamo ligando izomero.

Kaip jau minėjome, duomenų apie tyrimus cheminio variavimo procesų, kai ligandu naudojamas D-tartratas, rasti nepavyko, o dauguma literatūroje aprašomų rezultatų, naudojant kitus ligandus, gauti 20-25°C temperatūroje. Todėl mes pasirinkome tyrimus atlikti platesniame temperatūrų (10 - 30°C) intervale.

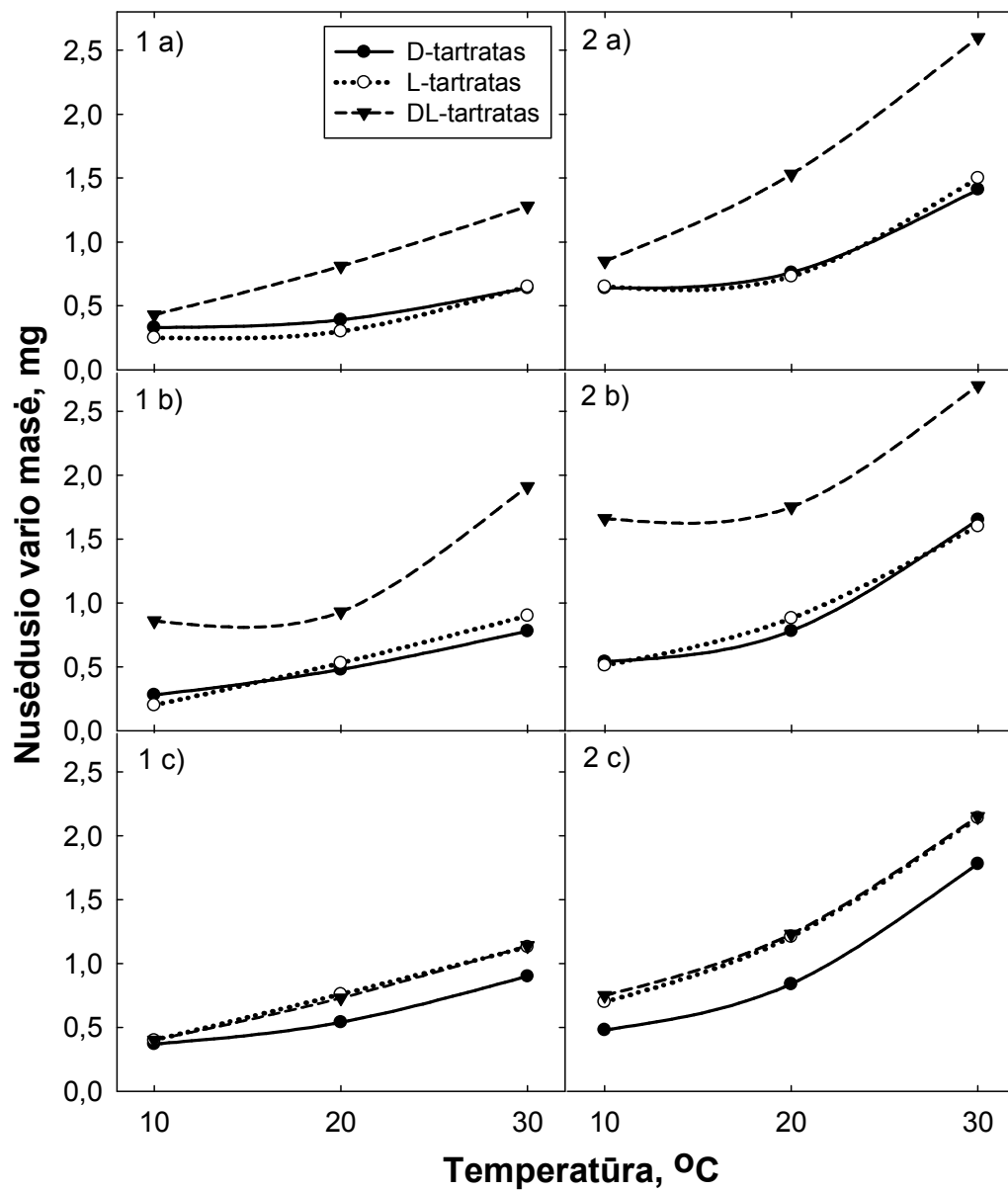
Autokatalizinė Cu(II) jonų redukcija formaldehidu tirta pH 12-13 intervale, kadangi žemesnių pH verčių tirpaluose vyksta elektrodo pasyvacija, o didesnio šarmingumo tirpalai nėra praktiški.

Cheminio variavimo kinetiniai duomenys, gauti esant skirtingoms tirpalų temperatūroms, rodo vienodas Cu nusėdimo tendencijas tiek po 0,5 h, tiek po 1 h variavimo (24 pav.). Žemesnių pH (12,0 – 12,5) L- ir D-tartrato tirpaluose chemiškai nusėdusio vario masė praktiškai sutampa, tuo tarpu kai pH 13,0 vario nusėdimas intensyvesnis L-tartrato tirpaluose. Visų pasirinktų temperatūrų DL-tartrato tirpaluose, didžiausia nusėdusio vario masė nustatyta tirpalo pH esant 12,5, ir ji yra didžiausia iš visų tirtų izomerų (24 pav.). Reikėtų paminėti, kad pH 12 tirpaluose, palyginus su L- ir D- tartratais, daugiausia Cu nusėda iš DL-tartrato tirpalų (24 pav.).



24 pav. Chemiškai nusodinto Cu dangos masės priklausomybė nuo tirpalo pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [tartratai] – 0,15; temperatūra: a) 10°C, b) 20°C, c) 30°C; variavimo laikas 1) 0,5 h, 2) 1 h;

Esant tam pačiam tirpalo pH, keliant temperatūrą nusėdusio vario masė didėja ir tai būdinga visiems tirtiems izomerams, naudotiems kaip Cu(II) ligandai (25 pav.).

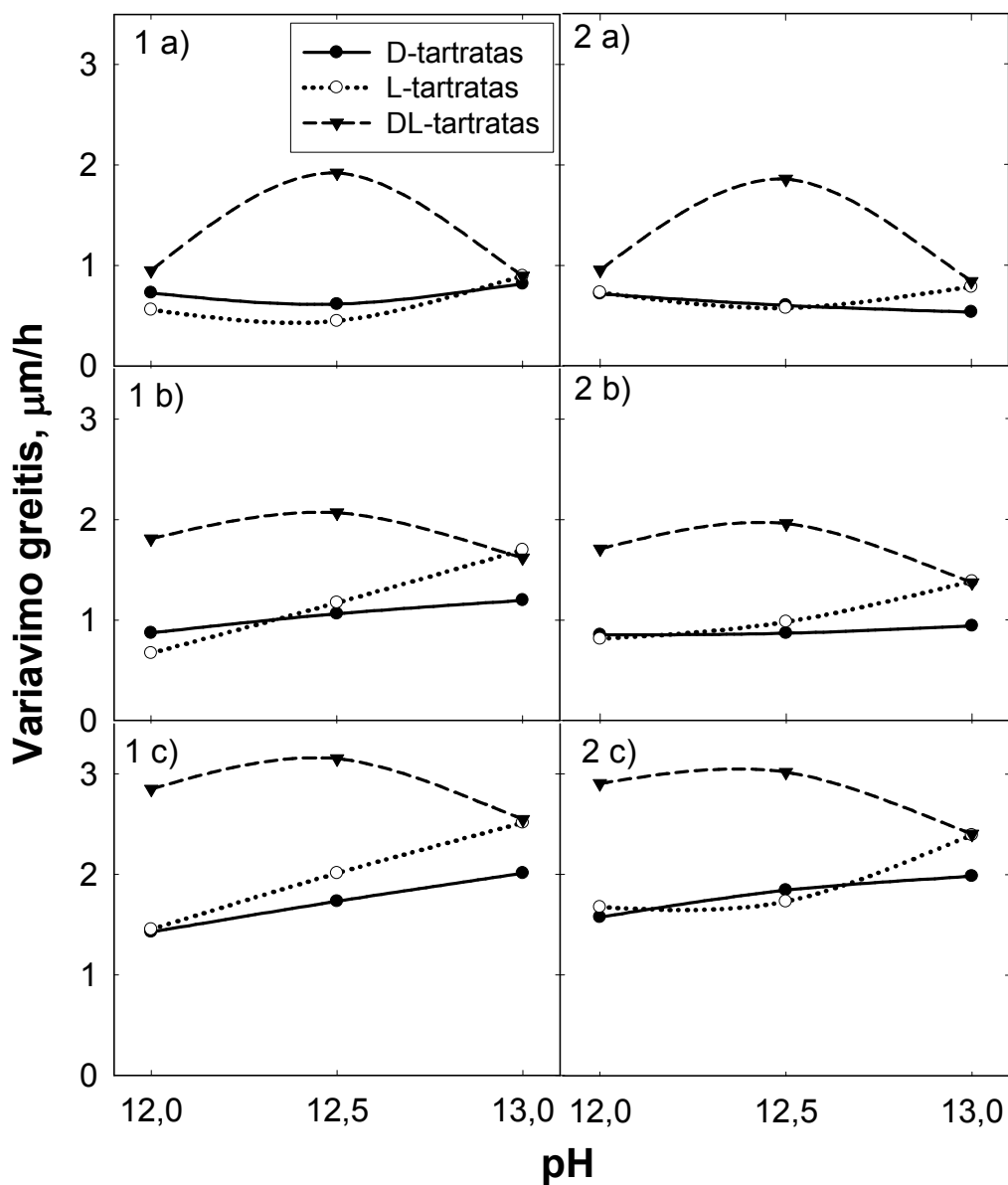


25 pav. Chemiškai nusodinto Cu dangos masės priklausomybė nuo tirpalo temperatūros. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [tartratai] – 0,15; pH: a) 12,0, b) 12,5, c) 13,0; variavimo laikas 1) 0,5 h, 2) 1 h;

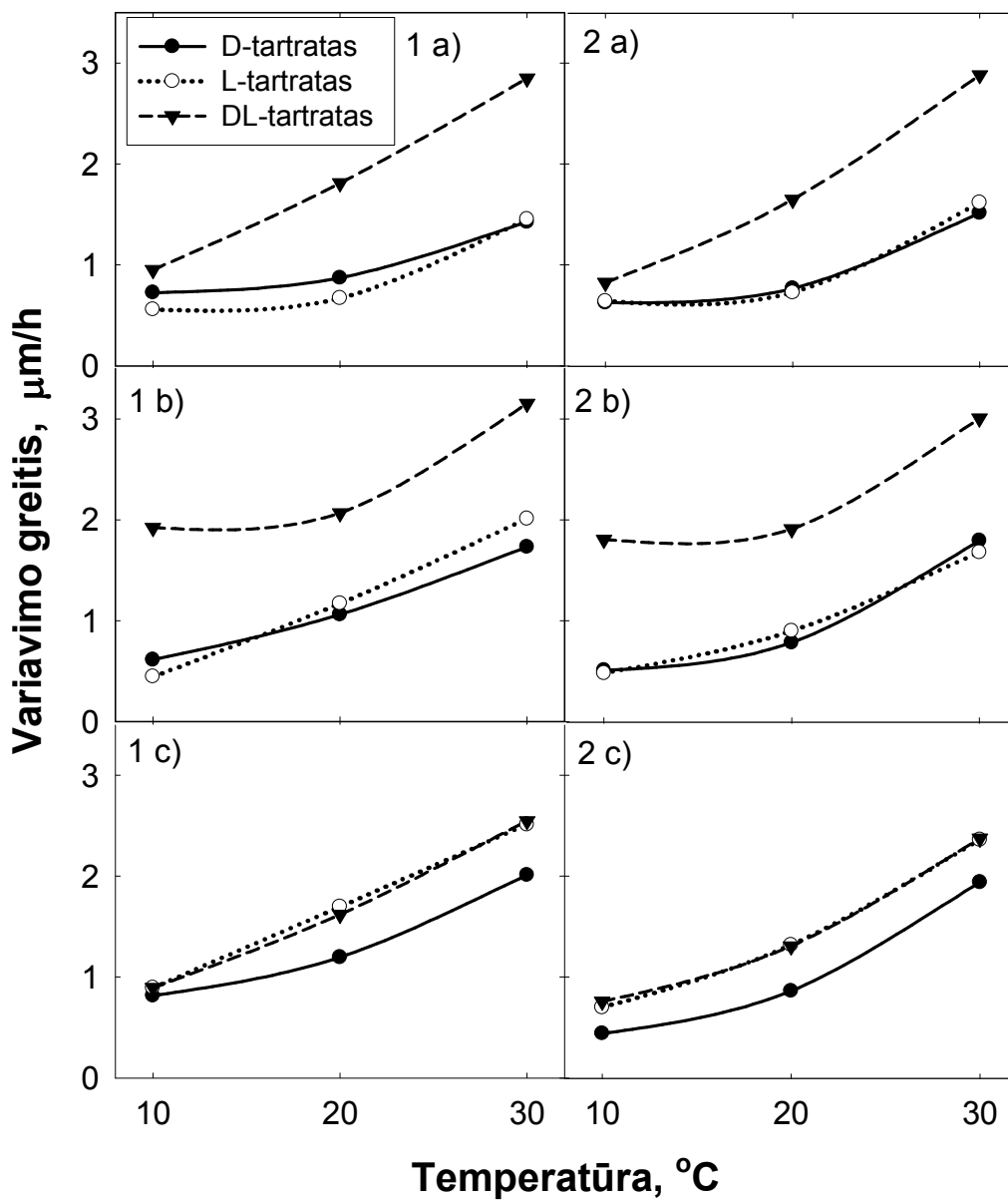
Tos pačios tendencijos stebimos vietoj nusėdusio vario masės imant cheminio variavimo proceso greitį ($\mu\text{m/h}$) (26 ir 27 pav., 3 lentelė). Remiantis šių paveikslų duomenimis, galima daryti išvadą, kad mūsų tiriamose sistemose nestebima elektrodo pasyvacija: lyginant vario dangų storį nustatytą po 30 minučių (kuris buvo perskaičiuotas į vertes atitinkančias dangų storį po 1 valandos, t.y. padauginus iš dviejų – tada ir dimensija tampa $\mu\text{m/h}$) (26 1a)-1c) pav.) su vario dangų storiumi išmatuotu po valandos dengimosi (26 2a)-2c) pav.), galima pastebėti, kad duomenys yra labai artimi, o tai rodo, kad cheminio variavimo proceso eigoje nėra stebimas žymesnis proceso stabdymas. Iš gautųjų rezultatų galima numatyti, kad tirtų pH verčių ir temperatūrų intervale cheminio variavimo procesas visų trijų ligandų tirpaluose prasideda be ilgesnio indukcijos periodo ir kvazistacionarios dengimosi sąlygos nusistovi palyginus greitai. Cheminio variavimo proceso metu atlikti vario elektrodo mišraus potencialo ($E_{\text{mišr}}$) matavimai (žr. toliau) patvirtina anksčiau išsakytą pastebėjimą.

Panagrinėkime Cu nusėdimo greičio priklausomybę nuo pH įvairios temperatūros tirpaluose. Žemiausios tirtos temperatūros (10°C) bei žemiausios ir aukščiausios pH vertčių (pH 12,0 ir pH 13,0) tirpaluose nustatyti cheminio variavimo greičiai yra labai artimi visų trijų izomerų tirpaluose ir neviršija $1 \mu\text{m/h}$ (26 1a) bei 2a) pav.; 3 lentelė). Tarpusavyje palyginami ir artimi greičiai nustatyti ir D- ir L- tartratų atveju, kai pH 12,5, tuo tarpu ligandu naudojant DL-tartratą stebimas ženklus greičio padidėjimas, siekiantis apie $2 \mu\text{m/h}$ (26 1a) bei 2a) pav., 3 lentelė). Panašios tendencijos stebimos nusodinant varį aukštesnėse temperatūrose (20 ir 30°C), išskyrus D- ir L-tartratus, kai pH 13,0. Šiuo atveju, ligandu naudojant L-tartratą, gaunami pastebimai didesni cheminio variavimo greičiai nei D-tartrato atveju (1b), 2b), 1c), 2c) 26 pav., 3 lentelė). Didžiausias Cu(II) redukcijos greitis – apie $3 \mu\text{m/h}$ – nustatytas DL-tartrato cheminio variavimo tirpaluose, kai pH 12,5, o tirpalo temperatūra 30°C (26 1c) ir 2c) pav., 3 lentelė). Tuo būdu, ligandais naudojant visus tris tirtus vyno rūgšties izomerus optimaliomis sąlygomis, per valandą galima chemiškai nusodinti kompaktines nuo $0,5$ iki $3 \mu\text{m}$ storio Cu dangas

(3 lentelė). Taip pat reikėtų paminėti, kad cheminio variavimo tirpalai buvo stabilūs ir bent valandos bėgyje Cu(II) tūrinė redukcija nevyksta.



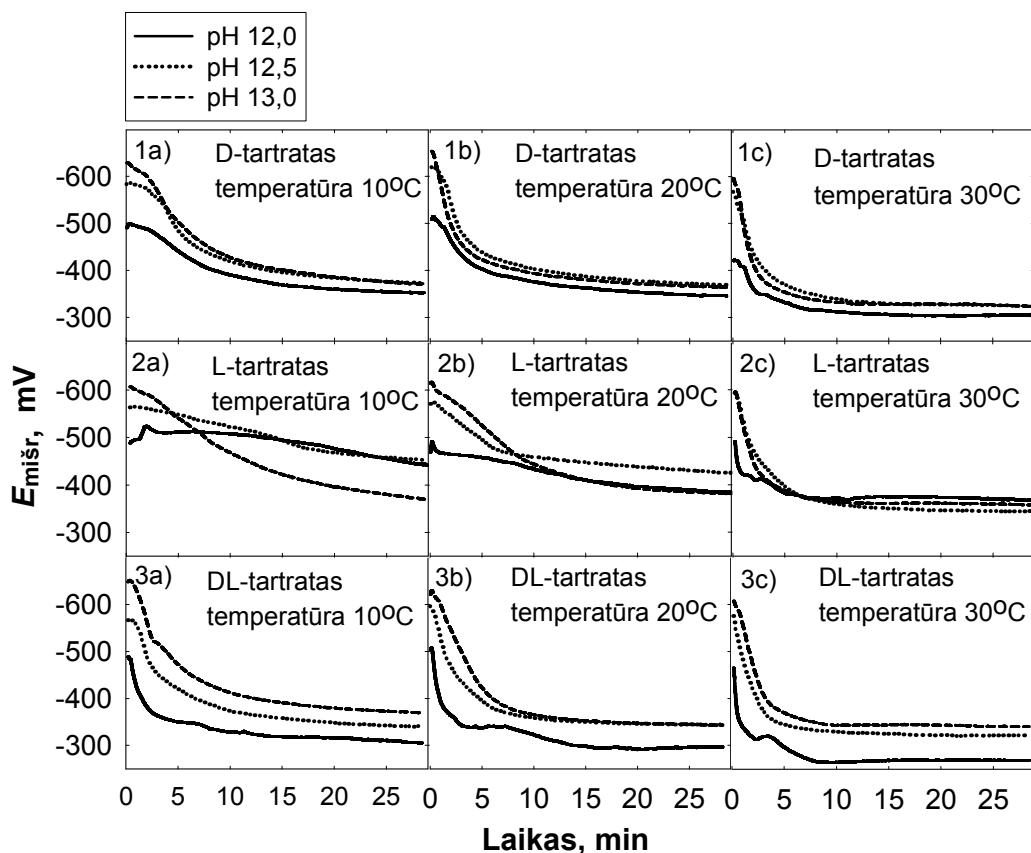
26 pav. Cu nusėdimo greičio priklausomybė nuo tirpalo pH ir naudojamo ligando. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [tartratai] – 0,15. Tirpalo temperatūra a) 10°C, b) 20 °C, c) 30 °C; variavimo laikas 1) 0,5 h, 2) 1 h.



27 pav. Cu nusėdimo greičio priklausomybė nuo tirpalo temperatūros ir naudojamą ligando. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [tartratai] – 0,15. pH: a) 12,0, b) 12,5, c) 13,0; variavimo laikas 1) 0,5 h, 2) 1 h.

4.4.2. Vario elektrodo mišrusis potencialas

Mišraus potencialo ($E_{mišr.}$) matavimai parodė, kad D-, L- ir DL-tartratu tirpaluose chemiškai dengiamo Cu elektrodo mišraus potencialo kreivės yra būdingos formaldehidiniams šarminio variavimo tirpalams [127, 129] ir apima gana platų verčių diapazoną. Norėdami detaliau išanalizuoti mišraus potencialo kitimą laike mūsų tirtose sistemose, pateikiame chemiškai dengiamo Cu elektrodo mišraus potencialo ($E_{mišr.}$) kitimo laike priklausomybes nuo tirpalo pH (28 pav.), temperatūros (29 pav.) ir ligando prigimties (30 pav.).

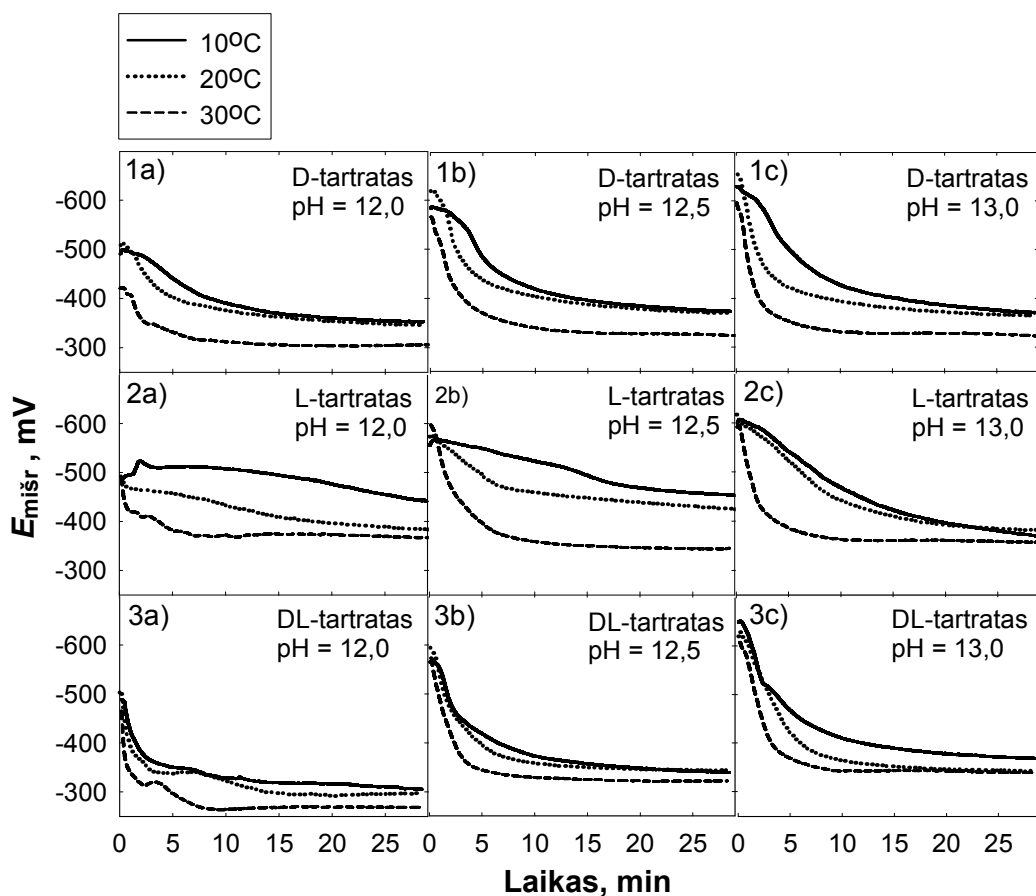


28 pav. Chemiškai dengiamo Cu elektrodo mišraus potencialo ($E_{mišr.}$) priklausomybė nuo laiko ir pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [tartratai] – 0,15. Ligando izomeras ir Cu nusėdimo temperatūra nurodyti grafikuose.

Indukcinio periodo metu, po aktyvuoto Cu elektrodo panardinimo į cheminio variavimo tirpalą, (t. y. nuo pirmųjų sekundžių iki maždaug 2 minučių) $E_{mišr}$ pasiekia neigiamiausią vertę ir bėgant laikui teigiamėja, kol maždaug po 10-15 min. pasiekia praktiškai pastovią vertę (arba nežymiai teigiamėja), nusistovėjus kvazistacionarioms dengimosi sąlygoms (28-30 pav.). Iš paveikslo (28 1a) - 3a)) matyti, kad ilgiausiai indukcinis periodas trunka žemiausios tirtos temperatūros (10°C) cheminio variavimo tirpaluose (~2 min.), palyginus su aukštesnės temperatūros (20-30°C) tirpalais, kur jis yra žymiai trumpesnis. Nusistovėjus kvazistacionarioms dengimosi sąlygoms (28-30 pav.) matyti, kad daugumoje atvejų mišraus potencialo vertės nuosekliai slenkasi neigiamesnių potencialų verčių pusėn didėjant tirpalo šarmingumui. Tai aiškintina abiejų katalizinių parcialinių reakcijų (formaldehido anodinės oksidacijos ir Cu(II) kompleksų katodinės redukcijos) potencialų persistūmimu į neigiamesnių verčių pusę. D-, L- ir DL-tartratu-formaldehido sistemose (28-30 pav.) stebima ta pati tendencija kaip ir Cu(II)-citrato-formaldehido sistemų atveju (12 pav.), kai didinant tirpalo šarmingumą nuo pH 12,0 iki 13,0, skirtumas tarp neigiamiausios ir teigiamiausios $E_{mišr}$ vertės yra nedidelis ir tesiekia apie 90 mV, palyginus su analogiškais (bet su kitais ligandais) sistemomis, kuriose kaip jau minėta šis skirtumas gali siekti 200-300 mV [22, 49].

Kaip matyti iš 29 paveikslo, cheminio variavimo tirpale nusistovėjus kvazistacionarioms dengimosi sąlygoms ir esant tam pačiam ligando izomerui bei tai pačiai pH (12,0, 12,5, 13,0) vertei, keliant variavimo tirpalo temperatūrą nuo 10°C iki 30°C, mišrus potencialas nežymiai teigiamėja (29 pav.).

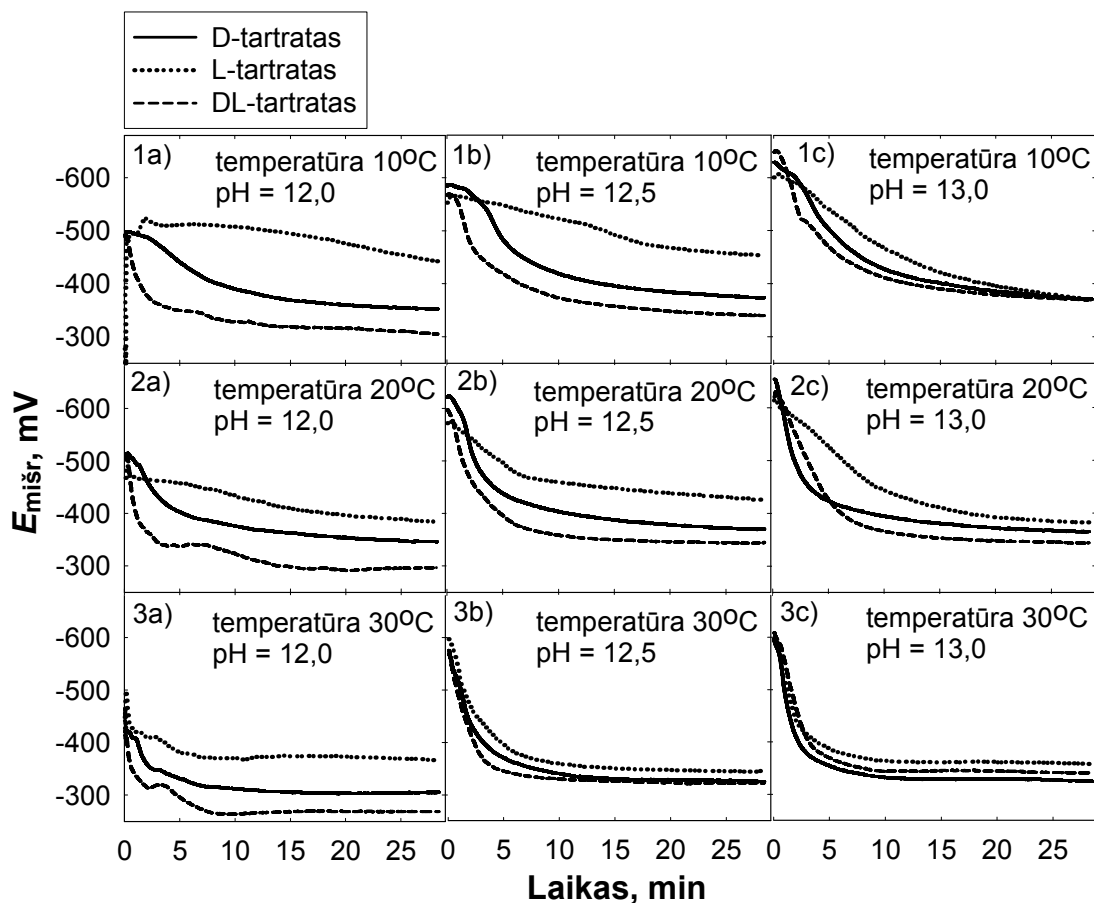
Ryškesni mišraus potencialo $E_{mišr}$ skirtumai pastebėti cheminio variavimo tirpaluose Cu(II) jonų ligandu naudojant skirtingus vyno rūgšties izomerus (30 pav.). Visais atvejais neigiamiausios mišraus potencialo vertės būdingos L-tartrato tirpalams, D- tartrato tirpalai pasižymi teigiamesnėmis $E_{mišr}$ potencialo vertėmis lyginant su L-tartratu, o DL- tartrato tirpaluose $E_{mišr}$ vertės teigiamiausios. Skirtumas tarp neigiamiausios ir teigiamiausios vertės, priklausomai nuo pH, gali siekti apie 100 ar šiek tiek daugiau mV.



29 pav. Chemiškai dengiamo Cu elektrodo mišraus potencialo ($E_{\text{mišr}}$) priklausomybė nuo laiko ir vario nusėdimo temperatūros. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [tartratai] – 0,15. Ligando izomerai ir tirpalo pH nurodyti grafikuose.

Aiški koreliacija stebima tarp Cu nusėdimo greičio (26 pav.) ir išmatuoto sistemos mišraus potencialo $E_{\text{mišr}}$ (30 pav.) – esant vienodoms variavimo sąlygoms, didžiausias nusėdimo greitis nustatytas DL-tartrato (26 pav., 3 lentelė) tirpaluose, tą parodo ir teigiamiausios $E_{\text{mišr}}$ vertės (30 pav., 3 lentelė), tuo tarpu mažiausi greičiai nustatyti D-tartrato tirpaluose. Didžiausia skaitinė Cu nusėdimo vertė – 3,2 $\mu\text{m/h}$ gauta DL-tartrato tirpale esant pH 12,5 ir 30°C temperatūrai ir atitinka teigiamiausią $E_{\text{mišr}}$ skaitinę vertę šiame tirpale – -321 mV (26, 30 pav., 3 lentelė) ir, atvirkščiai, nustatytoji mažiausia Cu nusėdimo skaitinė vertė – 0,4 $\mu\text{m/h}$ L-tartrato tirpale esant pH 12,5 ir 10°C temperatūrai, atitinka su neigiamiausią $E_{\text{mišr}}$ skaitinę vertę – -456 mV išmatuotą tyrimo metu (30 pav., 3 lentelė). Mūsų gautieji duomenys atitinka

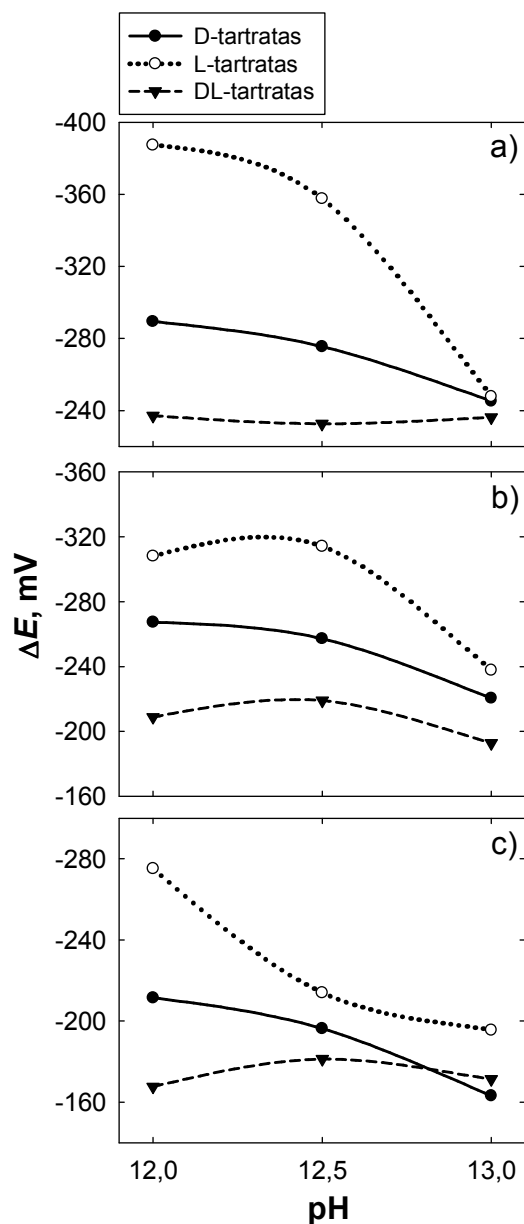
literatūroje aprašytus atvejus, kad esant teigiamiesiems potencialui $E_{mišr}$, Cu nusėdimas vyksta didesniu greičiu [41, 42].



30 pav. Chemiškai dengiamo Cu elektrodo mišraus potencialo ($E_{mišr}$) priklausomybė nuo laiko ir ligando izomero. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [tartratai] – 0,15; Cu nusėdimo temperatūra ir tirpalo pH nurodyti grafikuose.

Kaip ir citratinų tirpalų atveju, remiantis Cu(II)-tartrato kompleksų patvarumo konstantomis [117], pagal Nernsto lygtį apskaičiavome teorines Cu elektrodo pusiausvyrinio potencialo (E_p) bei reakcijos viršįtampio ($\Delta E = E_{mišr} - E_p$) vertes tirtose sistemose (skaičiavimams naudota $E_{mišr}$ potencialo skaitinė vertė išmatuota praėjus 25 min. nuo proceso pradžios). Iš 31 pav. duomenų matyti, kad neigiamiausios viršįtampio vertės nustatytos L-tartrato tirpaluose, o teigiamiausios DL-tartrato tirpaluose, tuo tarpu D-tartrato tirpalų atveju stebimos tarpinės ΔE vertės. Galime pažymėti, kad didžiausias skirtumas tarp ΔE verčių L- ir DL-tartrato

cheminio variavimo tirpalų atveju nustatytas, kai pH 12,0, tuo tarpu mažiausias skirtumas – kai pH 13,0 (31 pav., 3 lentelė). Nustatyta, kad bendru atveju, pakėlus variavimo tirpalų temperatūrą nuo 10 iki 30°C viršitampis pasislenka teigiamesnių potencialų verčių pusėn. Viršitampio verčių palyginimas su kitais cheminio variavimo, naudojant skirtingus tartratų izomerus, sistemų parametrais pateiktas toliau.



31 pav. ΔE priklausomybė nuo pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [tartratai] – 0,15; Cu nusėdimo temperatūra: a) 10°C, b) 20°C, c) 30°C.

4.4.3. Vario dangų tikrojo paviršiaus plotai

Atlikti chemiškai nusodinto vario dangų tikrojo paviršiaus ploto matavimai rodo, kad visose tirtose sąlygose cheminio variavimo metu nusodintos dangos pasižymi labiau išvystytu paviršiumi, negu elektrochemiškai nusodinto vario (R_f lygus 1,5) ir jų šiurkštumo faktorius kinta nuo 1,6 iki 12,2 (32 ir 33 pav., 3 lentelė).

Vario dangų, nusodintų iš D-, L- ir DL-tartrato tirpalų spalva varijuoja nuo šviesiai iki tamsiai rudos ir priklauso nuo tirpalo pH, temperatūros bei Cu(II) ligandu naudojamo izomero. Šviesesnės dangos nusėda iš D- ir DL-tartrato tirpalų, esant pH 13,0 ir 30°C, ligandu naudojant L-tartrata, visais atvejais nusėda tamsiai rudos spalvos dangos.

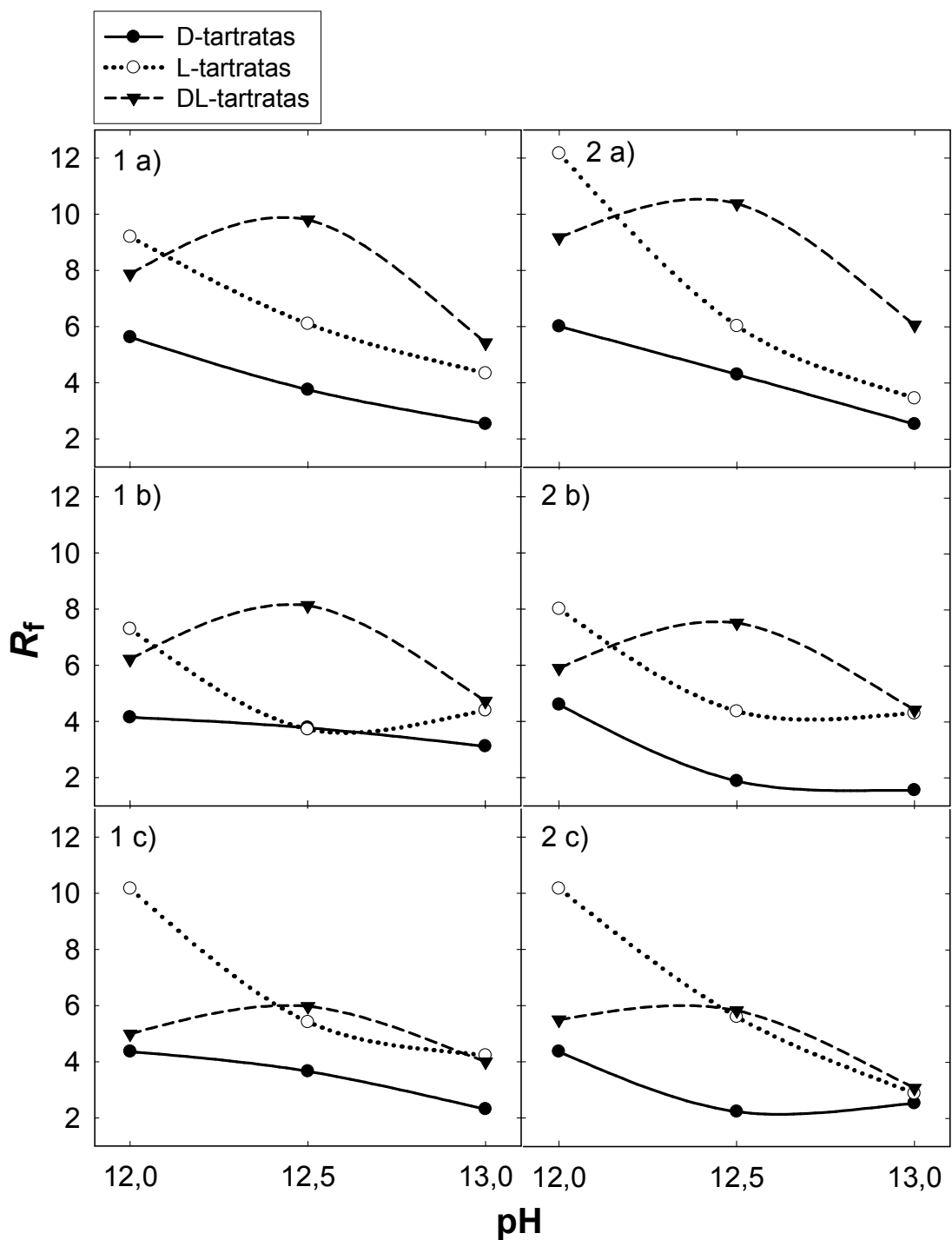
Bendru atveju tiek po 0,5 valandos, tiek po 1 valandos variavimo nusodintų dangų šiurkštumas yra ganėtinai panašus (32-33 pav.). Atsižvelgiant į gautus rezultatus ir tai, jog maždaug po 15-20 min. nuo cheminio variavimo proceso pradžios mišrus potencialas ($E_{mišr}$) įgauna pastovias vertes, mes manome, kad Cu danga formuojasi per proceso pirmąsias 15-30 min., o tolesnio proceso metu (nusistovėjus kvazistacionarioms dengimosi sąlygoms) elektrodo paviršiaus ploto pakitimai yra nežymūs. Apie tai, jog cheminio Cu paviršius susiformuoja per proceso pirmąsias 15-30 min. nurodo ir [53] autoriai.

Aptarkime vario dangų, gautų Cu(II) ligandais naudojant skirtingus vyno rūgšties izomerus, šiurkštumo faktoriaus priklausomybes nuo tirpalo pH. Kai ligandas buvo DL-tartratas, pH – R_f forma (32, 33 pav.) primena pH – variavimo greitis priklausomybę (26 pav.), t.y. abiejose priklausomybėse yra aiškiai išreikšta smailė, kai pH = 12,5. D- ir L-tartratų atveju pH – R_f priklausomybės (32, 33 pav.) eiga yra priešinga pH – variavimo greitis priklausomybės (26 pav.) eigai – didžiausios R_f vertės nustatytos žemesniųjų pH verčių srityse, be to didėjant tirpalo pH, šiurkštumo faktoriaus (R_f) vertės mažėja. Visais atvejais, to paties pH tirpaluose ir naudojant skirtingus vyno rūgšties izomerus ligandais, pastebėta, kad lygiausios dangos gaunamos Cu(II) ligandu naudojant D-tartrata, pvz., tirpalo pH esant 13,0 (20°C) gautos dangos šiurkštumas ($R_f = 1,6$) labai artimas elektrochemiškai

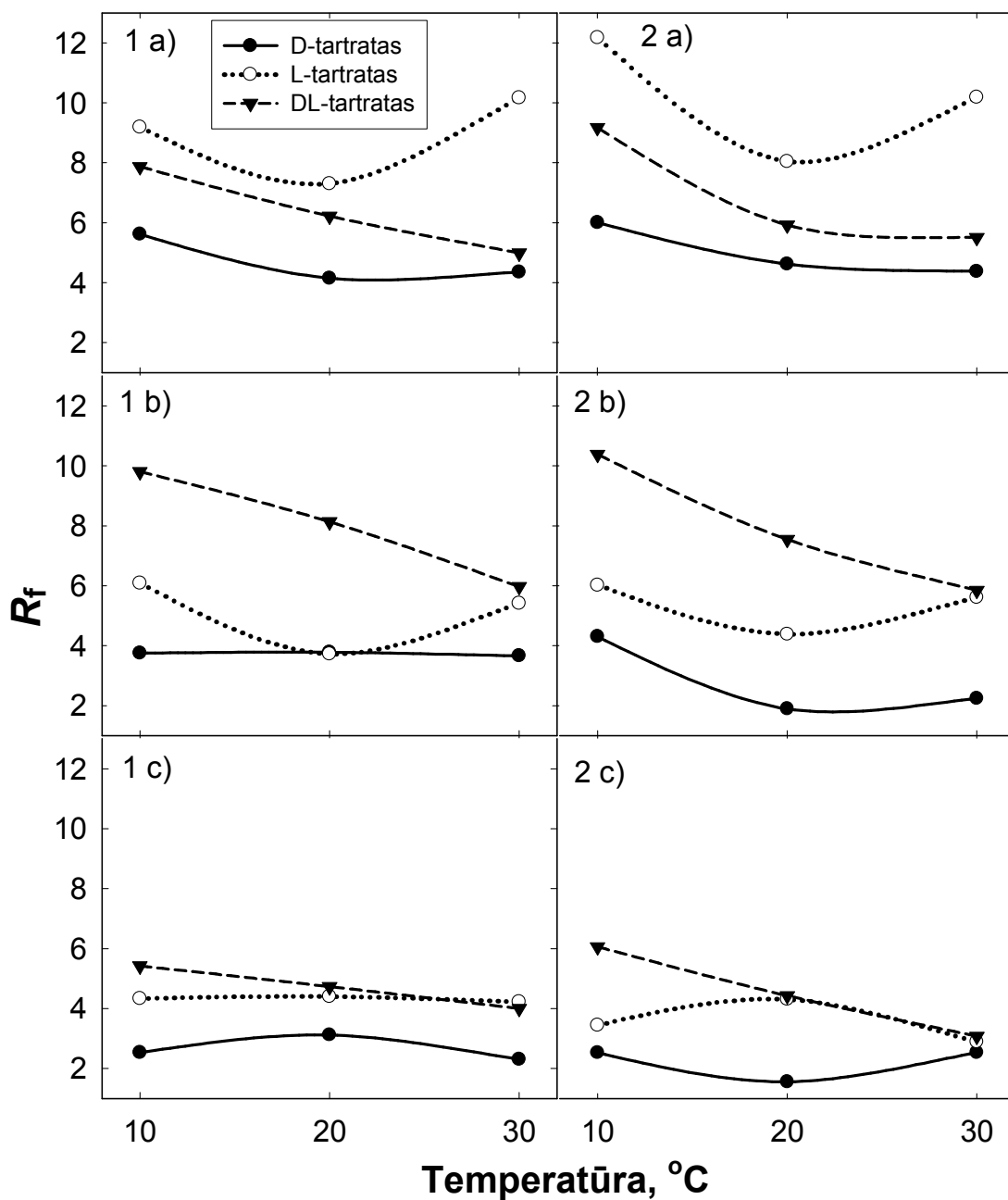
nusodintos vario dangos šiurkštumui ($R_f = 1,5$). Labiausiai išvystyto paviršiaus Cu dangos nusodintos 10°C temperatūros pH 12,0 L-tartrato tirpale ($R_f = 12,2$) (32, 33 pav.) ir tos pačios temperatūros pH 12,5 DL-tartrato tirpale ($R_f = 10,4$) (32, 33 pav.)

Dauguma atvejų, keliant temperatūrą (33 pav.) gaunamos lygesnės Cu dangos, t.y. su mažesniu paviršiaus šiurkštumo faktoriumi (R_f).

Bendru atveju, esant mažesniai cheminio variavimo tirpalų šarmingumui ir žemesnei temperatūrai, gaunamos labiau išvystyto paviršiaus dangos, o didinant tirpalų pH ir keliant temperatūrą nusėda lygesnės Cu dangos (32, 33 pav.). Skaitinės R_f vertės pateiktos 3 lentelėje.



32 pav. Chemiškai nusodinto Cu dangos paviršiaus šiuurkštumo faktorius (R_f) priklausomybė nuo tirpalo pH ir naudojamo ligando. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)]-0,05, [HCHO]-0,15, [tartratai]-0,15; a) 10°C, b) 20°C, c) 30°C; variavimo laikas 1) 0,5 h, 2) 1 h.



33 pav. Chemiškai nusodinto Cu dangos šiurkštumo faktoriaus (R_f) priklausomybė nuo tirpalo temperatūros ir naudojamo ligando. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)]-0,05, [HCHO]-0,15, [tartratai]-0,15; pH: a) 12,0, b) 12,5, c) 13,0; variavimo laikas 1) 0,5 h, 2) 1 h.

3 lentelė. Autokatalizinio vario nusodinimo proceso iš D-, L- ir DL-tartratinų tirpalų parametrai.

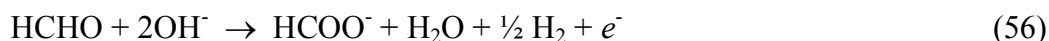
t, °C	pH	v, μm/h		R _f		Neigiamiausia E _{mišr} vertė, mV	E _{mišr} , mV po 25 min	E _p mV	ΔE mV
		po 30 min	po 60 min	po 30 min	po 60 min				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cheminio variavimo tirpalas (mol/l): [Cu(II)] – 0,05; [HCHO] – 0,15; [D-tartratas] – 0,15.									
	12,0	0,7	0,7	5,6	6,0	-498	-353	-64	-289
10	12,5	0,6	0,6	3,8	4,3	-587	-374	-98	-276
	13,0	0,8	0,5	2,5	2,5	-628	-374	-129	-245
	12,0	0,9	0,8	4,2	4,6	-514	-345	-78	-267
20	12,5	1,1	0,9	3,8	1,9	-622	-371	-114	-257
	13,0	1,2	0,9	3,1	1,6	-653	-366	-145	-220
	12,0	1,4	1,6	4,4	4,4	-422	-304	-92	-211
30	12,5	1,7	1,8	3,7	2,2	-567	-326	-129	-196
	13,0	2,0	2,0	2,3	2,5	-596	-325	-162	-163
Cheminio variavimo tirpalas (mol/l): [Cu(II)] – 0,05; [HCHO] – 0,15; [L-tartratas] – 0,15.									
	12,0	0,6	0,7	9,2	12,2	-512	-451	-64	-387
10	12,5	0,4	0,6	6,1	6,0	-565	-456	-98	-357
	13,0	0,9	0,8	4,3	3,5	-606	-377	-129	-247

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	12,0	0,7	0,8	7,3	8,0	-491	-386	-78	-308
20	12,5	1,2	1,0	3,7	4,4	-575	-428	-114	-314
	13,0	1,7	1,4	4,4	4,3	-616	-383	-145	-237
	12,0	1,5	1,7	10,2	10,2	-489	-368	-92	-275
30	12,5	2,0	1,7	5,4	5,6	-596	-343	-129	-213
	13,0	2,5	2,4	4,2	2,9	-594	-358	-162	-195
Cheminio variavimo tirpalas (mol/l): [Cu(II)] – 0,05; [HCHO] – 0,15; [DL-tartratas] – 0,15.									
	12,0	0,9	1,0	7,9	9,2	-488	-309	-72	-237
10	12,5	1,9	1,9	9,8	10,4	-568	-341	-108	-232
	13,0	0,9	0,8	5,4	6,1	-650	-371	-135	-236
	12,0	1,8	1,7	6,2	5,9	-507	-296	-87	-208
20	12,5	2,1	2,0	8,1	7,5	-596	-343	-124	-219
	13,0	1,6	1,4	4,7	4,4	-629	-345	-152	-192
	12,0	2,9	2,9	5,0	5,5	-465	-269	-101	-167
30	12,5	3,2	3,0	6,0	5,8	-575	-321	-140	-181
	13,0	2,5	2,4	4,0	3,1	-607	-340	-169	-171

4.4.4. Formaldehido anodinė oksidacija ant Cu

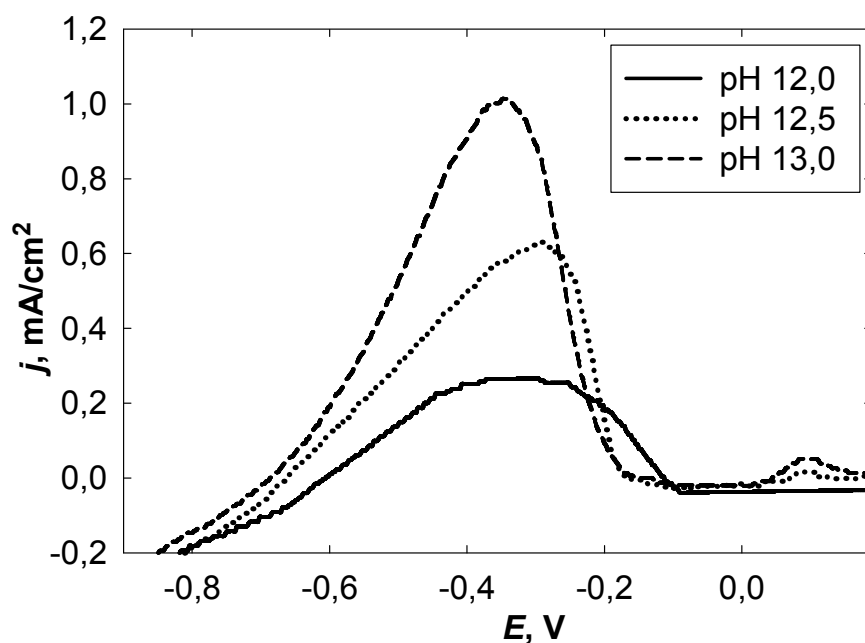
Voltamperogramos buvo užrašytos naudojant keturių rūšių vario elektrodus. Pirmojo elektrodo paviršius buvo suformuotas elektrochemiškai iš rūgštinio variavimo elektrolito (žr. 3.3 skyrių). Kitų trijų tipų elektrodai buvo ruošiami chemiškai varijuojant 10, 20 ir 30°C temperatūros tirpaluose, kur Cu(II) jonų ligandais buvo naudojami, atitinkamai, D-tartratas, L-tartratas bei DL-tartratas. Chemiškai padengtų elektrodų elektrocheminiai matavimai buvo atliekami esant toms pačioms pH vėrtėms, kurioms esant buvo atliekamas cheminis variavimas, t. y., pvz., anodinė formaldehido oksidacija tirpaluose, kurių pH 12, buvo tiriama ant vario elektrodų chemiškai padengtų D-tartrato, L-tartrato bei DL tartrato tirpaluose, kurių pH buvo 12, o temperatūra – 10, 20 ar 30°C.

34 pav. pavaizduota formaldehido anodinės oksidacijos voltamperograma, užrašyta ant elektrochemiškai padengto vario elektrodo. Teigiamo potencialo skleidimo metu, maždaug 0,6 V intervale, stebima anodinė srovė. Yra žinoma, kad tai yra būtent formaldehido anodinės oksidacijos (vykstančios pagal (59) lygtį) srovė, nes nesant tirpale formaldehido, šiame potencialų intervale jokia kita oksidacinė srovė nėra stebima:



Anodinė srovė staigiai krenta, kai pasiekiamas -0,25 ÷ -0,15 V potencialas. Tai vyksta dėl vario paviršiaus oksidacijos, susidarant Cu₂O (ar chemisorbuoto deguonies) monosluoksniui, kuris slopina HCHO oksidaciją. Kaip ir galima tikėtis Cu/Cu₂O redokso poros atveju, anodinės srovės kritimo potencialas (paviršiaus pasyvacija) slenkasi, kai tirpalo pH padidėja nuo 12 iki 13. Dar toliau skleidžiant potencialą ir esant potencialams teigiamesniems nei 0,0 V, aiškiai išreikšta anodinė srovė stebima tik aukštesnių pH verčių tirpalų (pH 12,5 ir pH 13,0) atveju (34 pav.). Ši srovė yra susijusi su gilesne vario oksidacija ir Cu(II) oksido bei hidroksi junginių susidarymu [50]. 12,5 ir 13,0 pH

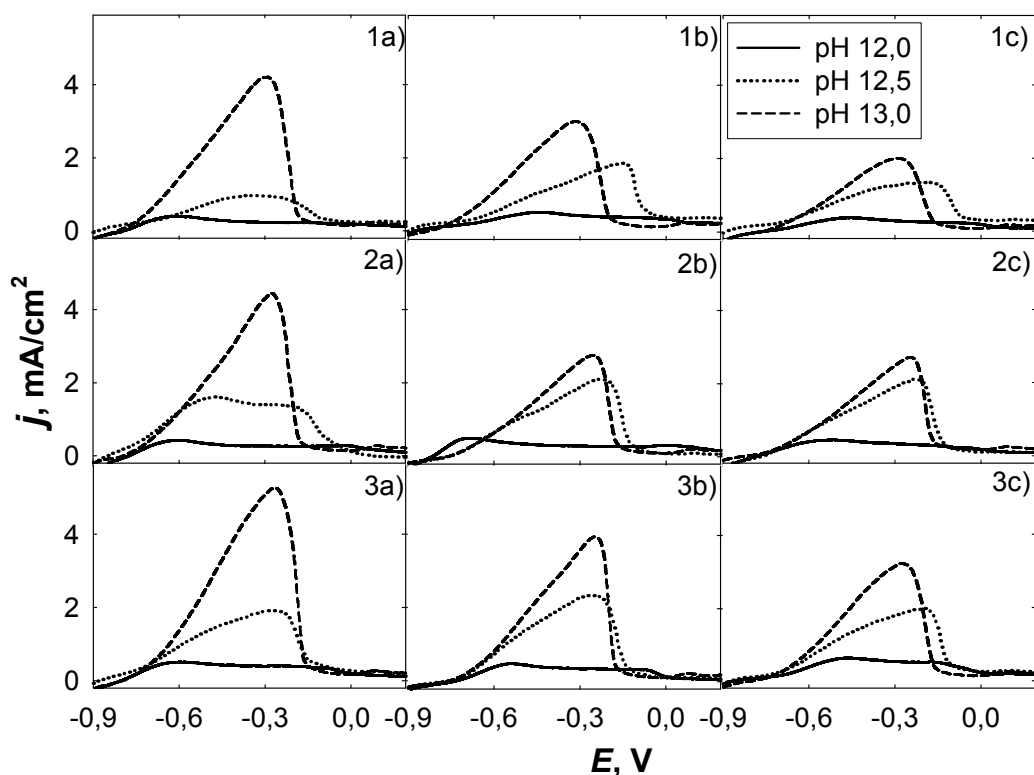
tirpalų atveju, skleidžiant elektrodo potencialą teigiamesnių potencialų pusėn formaldehido anodinės oksidacijos srovė auga ir didžiausios srovės vertės pasiekiamos prieš pat srovės kritimą, vykstantį dėl vario paviršiaus oksidacijos (34 pav. ir 4 lentelė). 12,0 pH tirpaluose užregistruotos voltamperogramos skiriasi nuo aukščiau paminėtųjų – čia gana plačiame (maždaug nuo -0,5 V iki -0,2V) intervale srovės vertės keičiasi labai nežymiai. Šis formaldehido anodinės oksidacijos potencialų intervalas yra žymiai platesnis, nei voltamperogramose, užrašytose aukštesnių pH verčių tirpaluose; ir tai susiję su teigiamesniais Cu paviršiaus oksidacijos potencialais. Detalesnis šio reiškinio aiškinimas, paremtas pH verčių sumažėjimu prie elektrodo paviršiuje, pateiktas [50].



34 pav. Elektrochemiškai suformuoto Cu elektrodo voltamperogramos šarminiuose formaldehido tirpaluose. Tirpalo sudėtis (mol/l): [HCHO] – 0,15, [Na₂SO₄] – 0,1. Tirpalo temperatūra – 20°C; skleidimo greitis – 5 mV/s.

Formaldehido anodinės oksidacijos srovių vertės bei pačių voltamperogramų forma žymiai skiriasi, jei lyginsime duomenis, gautus ant elektrochemiškai dengto vario elektrodo su duomenimis, gautais ant chemiškai

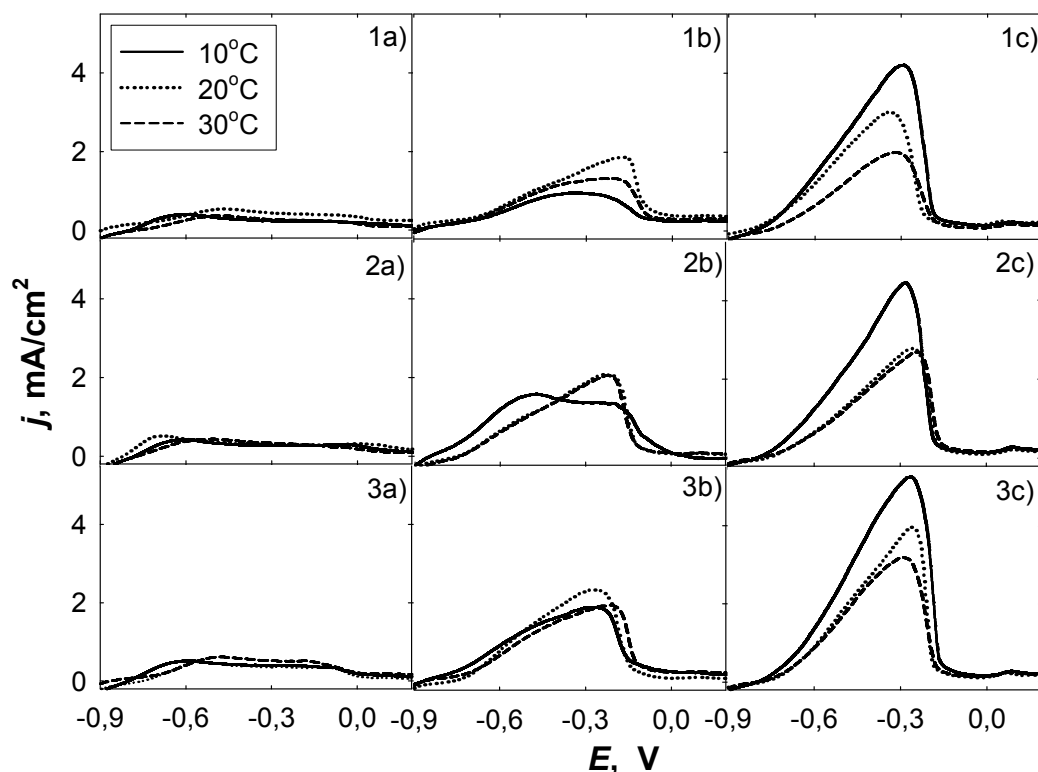
padengtų vario paviršių (palyg. 34 pav. su 35-37 pav.). Bendru atveju, formaldehido anodinės oksidacijos srovių vertės nustatytos ant chemiškai dengtų vario paviršių yra žymiai didesnės (kai kuriais atvejais iki penkių kartų), nei išmatuotosios ant elektrochemiškai padengto vario elektrodo (palyg. 34 pav. su 35-37 pav. bei 4 lentelę su 5 lentele).



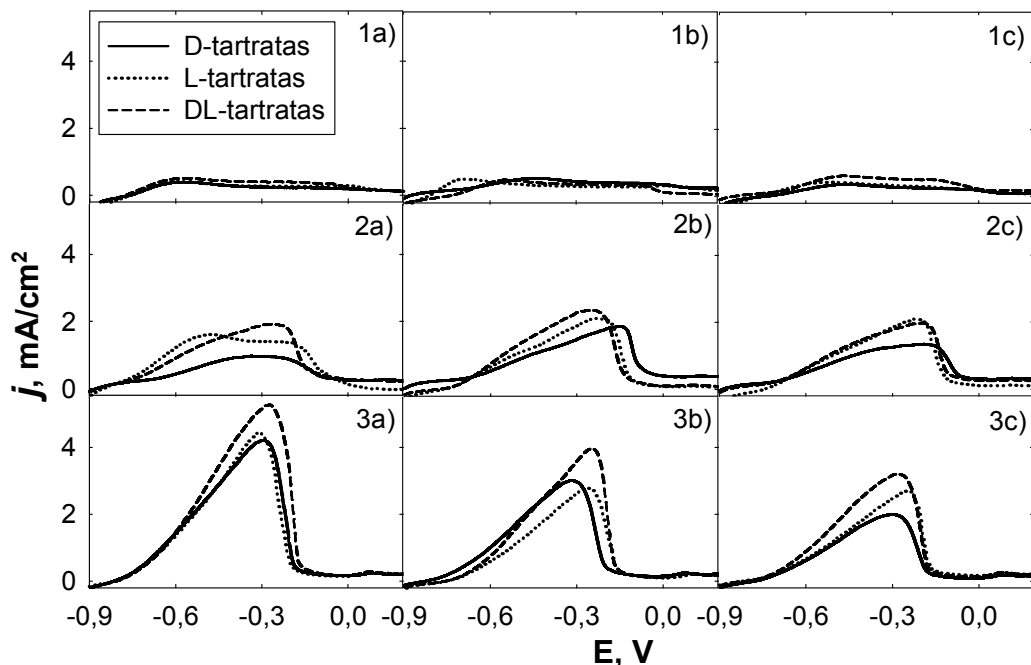
35 pav. Cu elektrodo voltamperogramos šarminiuose formaldehido tirpaluose. Tirpalo sudėtis (mol/l): [HCHO] – 0,15, [Na₂SO₄] – 0,1. Tirpalo temperatūra – 20°C; sklaidimo greitis – 5 mV/s. Elektrodo paviršius suformuotas tartratinuose cheminio variavimo tirpaluose. Variavimo tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [tartratai] – 0,15: 1) D-tartratas, 2) L-tartratas, 3) DL-tartratas; variavimo tirpalo temperatūra: a) 10°C, b) 20°C, c) 30°C.

Formaldehido anodinės oksidacijos procesas jautrus Cu paviršiaus struktūrai: tyrimai atlikti su monokristalais parodė, kad formaldehido anodinė oksidacija žymiai aktyviau vyksta ant Cu(110) plokštumos, nei ant Cu(100) ir Cu(111) [76]. Formaldehido anodinės oksidacijos ant polikristalinio vario

paviršiaus greitis gali priklausyti nuo šio paviršiaus formavimo sąlygų, pvz., nustatyta, kad jis skiriasi ant Cu dangų, nusodintų iš cheminio variavimo tirpalų, kuriuose buvo naudojami skirtingi Cu(II) ligandai [42]. Kai kuriais atvejais nustatyta koreliacija tarp cheminio variavimo proceso greičio ir vario tikrojo paviršiaus ploto; pastarosios koreliacijos ir galima tikėtis, kadangi žinoma, kad formaldehido anodinės oksidacijos greitis priklauso nuo Cu paviršiaus ploto [53].



36 pav. Cu elektrodo voltamperogramos šarminiuose formaldehido tirpaluose. Tirpalo sudėtis (mol/l): [HCHO] – 0,15, [Na₂SO₄] – 0,1. Tirpalo temperatūra – 20°C; skleidimo greitis – 5 mV/s. Elektrodo paviršius suformuotas tartratiniuose cheminio variavimo tirpaluose. Variavimo tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [tartratai] – 0,15: 1) D-tartratas, 2) L-tartratas, 3) DL-tartratas; variavimo tirpalo pH: a) 12,0, b) 12,5, c) 13,0.



37 pav. Cu elektrodo voltamperogramos šarminiuose formaldehido tirpaluose. Tirpalo sudėtis (mol/l): [HCHO] – 0,15, [Na₂SO₄] – 0,1. Tirpalo temperatūra – 20°C; skleidimo greitis – 5 mV/s. Elektrodo paviršius suformuotas tartratinuose cheminio variavimo tirpaluose. Variavimo tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)] – 0,05, [HCHO] – 0,15, [tartratai] – 0,15. Variavimo sąlygos: pH – 1) 12,0, 2) 12,5, 3) 13,0; temperatūra – a) 10°C, b) 20°C, c) 30°C.

5 lentelės bei 35-37 pav. duomenų analizė rodo, kad 12,0 pH tirpaluose formaldehido anodinės oksidacijos kreivės tarpusavyje skiriasi tik nežymiai, t. y. visos vario dangos chemiškai nusodintos 10, 20 and 30°C temperatūros tirpaluose, ir kur Cu(II) ligandais buvo naudojami D-, L- and DL-tartratai, pasižymi panašiomis savybėmis – didžiausios anodinės oksidacijos srovės vertės yra nuo 0,36 iki 0,61 mA/cm² (5 lentelė). Mažiausia vertė nustatyta L-tartrato atveju (dengimas 30°C temperatūroje), o didžiausia DL-tartrato atveju (dengimas taip pat 30°C temperatūroje). Visais atvejais foniniuose tirpaluose, kurių pH 12,5, srovių vertės yra 3-4 kartus didesnės, nei nustatytosios 12,0 pH tirpaluose (5 lentelė ir 35-37 pav.). Foniniuose 12,5 pH tirpaluose didžiausios formaldehido anodinės oksidacijos srovės smailės vertės visų trijų tirtų

izomerų atveju buvo nustatytos ant vario elektrodų, dengtų 20°C temperatūroje (36 pav.). Lyginant cheminio vario dangas nusodintas skirtingų izomerų tirpaluose toje pačioje temperatūroje (10, 20 ar 30°C), galima pastebėti, kad, pvz., 12,5 pH foniniame elektrolite formaldehido anodinės oksidacijos srovės yra didžiausios DL-tartrato, o mažiausios D-tartrato atveju (5 lentelė ir 37 pav.).

Panaši bendra tendencija nustatyta ir 13,0 pH foniniuose tirpaluose (5 lentelė ir 37 pav.). To paties pH foniniuose tirpaluose (pH 13) pastebėjome dar vieną įdomų ir aiškiai išreikštą ypatumą – visų trijų aukščiau paminėtų chemiškai dengtų elektrodų tipų atveju didžiausias formaldehido oksidacijos greitis buvo nustatytas ant cheminių dangų, nusodintų žemiausioje, t. y. 10°C temperatūroje, tuo tarpu kai dangos, nusodintos aukščiausios temperatūros (30°C) cheminio variavimo tirpaluose buvo mažiausiai aktyvios formaldehido anodinės oksidacijos metu (35 pav. ir 5 lentelė).

Norėdami palyginti įvairių chemiškai nusodintų vario sluoksnių elektrokatalizines savybes, vario paviršių specifinį aktyvumą formaldehido anodinės oksidacijos reakcijoje (t. y. formaldehido anodinės oksidacijos smailės srovę tikrojo paviršiaus ploto vienetui) apskaičiavome iš 38-40 pav. duomenų (žr. 5 lentelę ir 4 lentelę elektrochemiškai padengtam vario elektrodai).

Remiantis gautais rezultatais, duomenys apie vario dangų specifinį aktyvumą gali būti suskirstyti į dvi dalis: 1) formaldehido anodinė oksidacija 12,0 pH foniniuose tirpaluose ir 2) formaldehido anodinė oksidacija 12,5-13,0 pH foniniuose tirpaluose.

Foniniuose tirpaluose, kurių pH 12,0, įvairių vario paviršių specifinis aktyvumas svyruoja nuo 0,04 iki 0,13 mA/cm², tačiau dauguma specifinio aktyvumo verčių yra siauresniame intervale, t. y. 0,04 iki 0,08 mA/cm² (5 lentelė ir 38-40 pav.). Verta pažymėti, kad esant minėtai pH vertei, visų chemiškai nusodintų vario dangų specifinis aktyvumas formaldehido anodinės oksidacijos reakcijoje yra žemesnis nei elektrochemiškai dengto vario

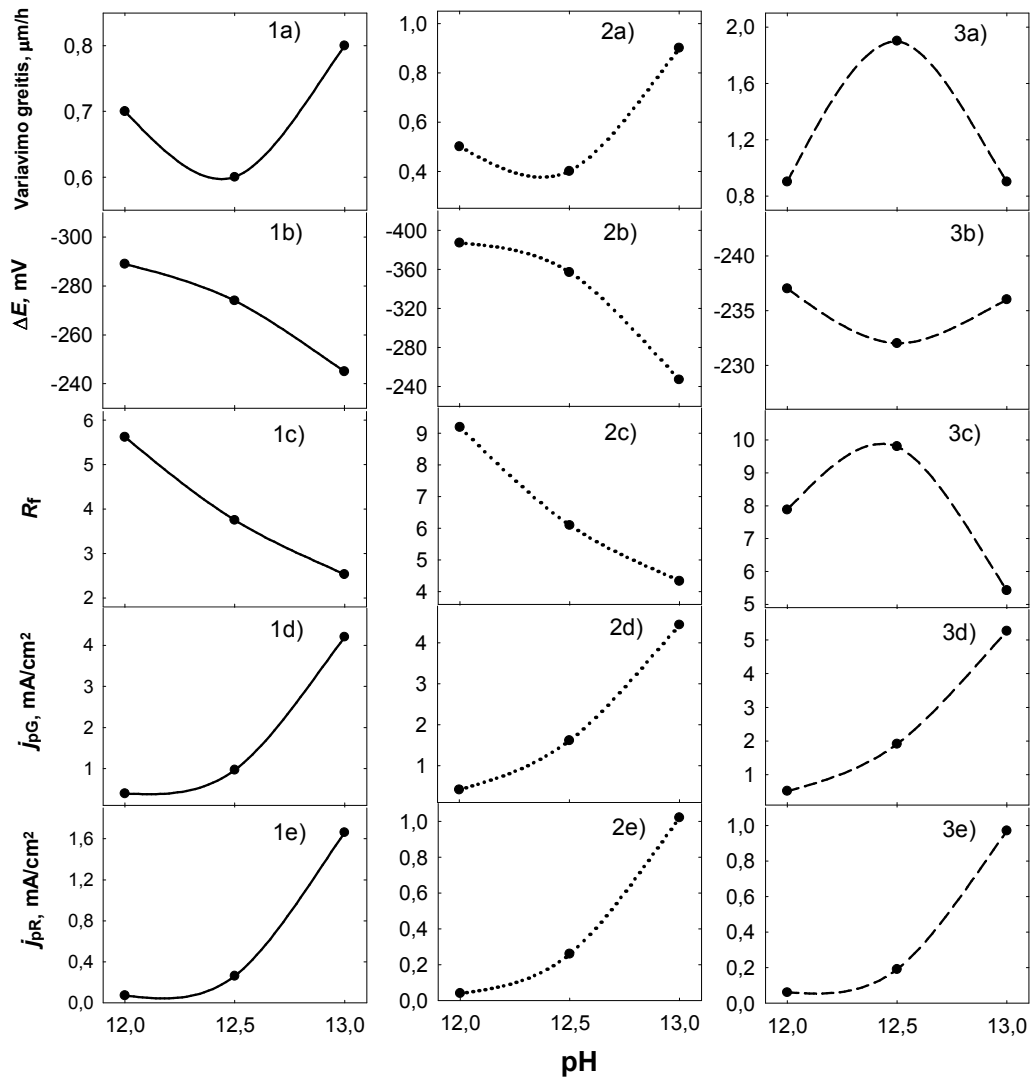
elektrodo (pastarojo specifinis aktyvumas 12,0 pH foniniuose tirpaluose yra 0,17 mA/cm² (4 lentelė).

Vario dangų specifinis aktyvumas foniniuose tirpaluose, kurių pH 12,5 ir 13,0, taip pat svyruoja plačiame intervale nuo 0,19 iki 1,66 mA/cm² (5 lentelė ir 38-40 pav.). Galima pastebėti, kad 13 pH foniniame elektrolite nustatytieji vario dangų specifiniai aktyvumai formaldehido anodinės oksidacijos reakcijoje (nuo 0,64 iki 1,66 mA/cm²; 0,67 mA/cm² elektrocheminiam variui) visais atvejais yra aukštesni, nei 12,5 pH foniniame elektrolite, kur specifinis aktyvumas nustatytas 0,19 – 0,58 mA/cm² ribose, o elektrochemiškai nusodintai vario dangai – 0,41 mA/cm² (5 lentelė ir 38-40 pav.).

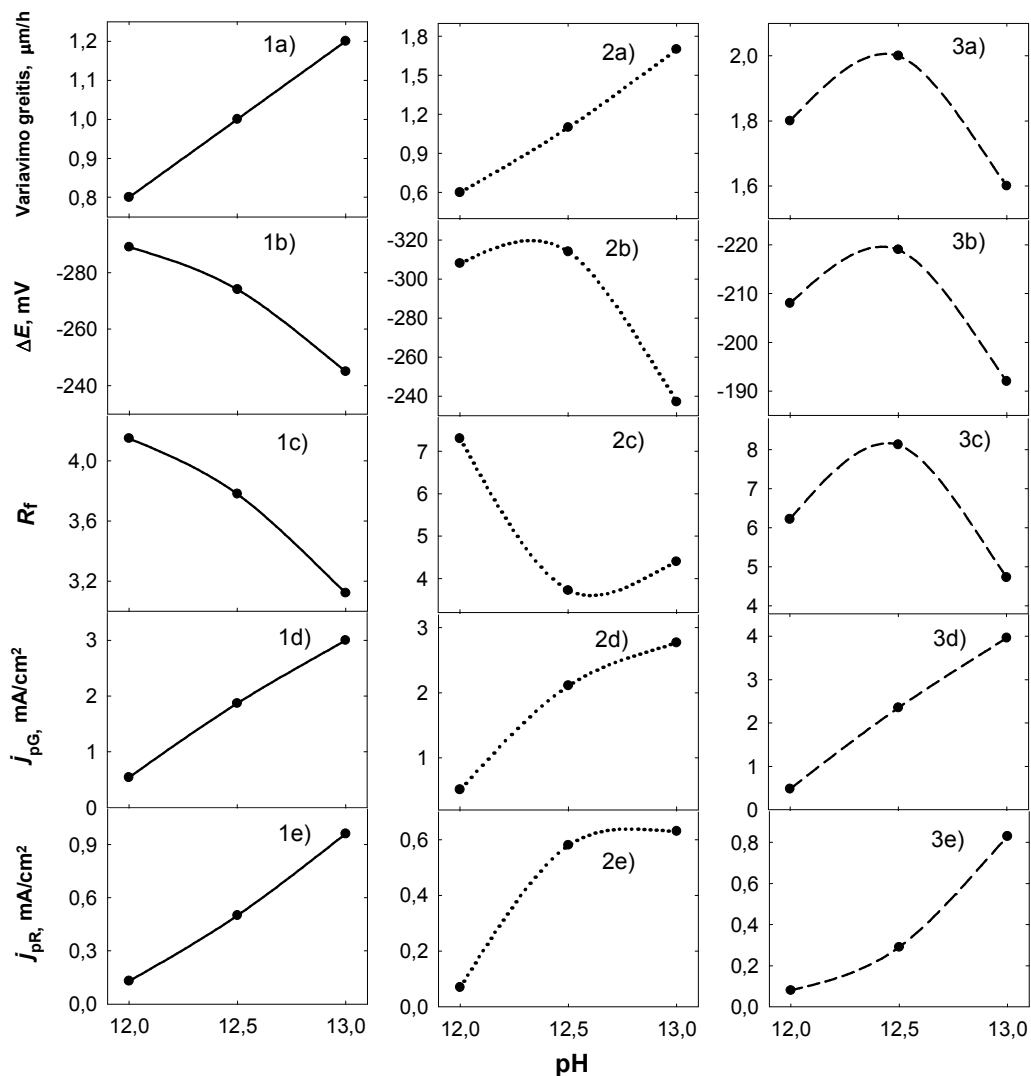
Galima paminėti, kad visais atvejais formaldehido anodinės oksidacijos srovės smailės priklausomybės nuo pH eiga ir forma, nustatyta elektrodo geometrinio paviršiaus ploto vienetui, yra labai panaši į apskaičiuotąją tikrojo paviršiaus ploto vienetui (38-40 pav.)

Apibendrinant tartratinių sistemų tyrimų rezultatus, palyginsime priklausomybes tarp cheminio variavimo proceso, Cu(II) ligandais naudojant D-, L- ir DL-tartratus, parametrų: a) vario nusėdimo greičio, b) elektrodo viršįtampio, c) vario dangų šiurkštumo faktoriaus, d) formaldehido anodinės oksidacijos smailės srovės tankio (atitinkančio geometrinį paviršiaus plotą), e) formaldehido anodinės oksidacijos smailės srovės tankio (atitinkančio tikrojo paviršiaus plotą) ir tirpalo pH.

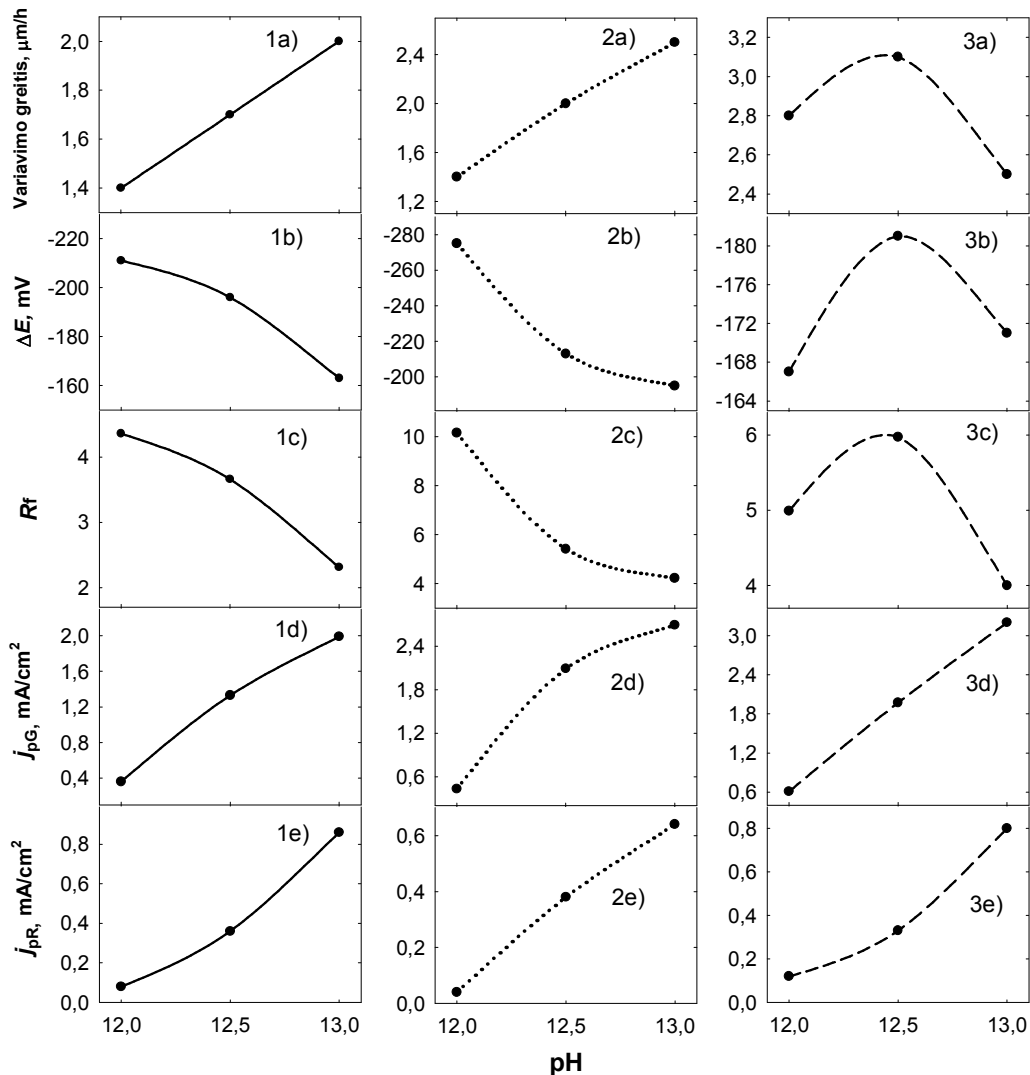
Aptarkime duomenis gautus 20°C temperatūroje. Šiuo atveju visi eksperimentai, įskaitant ir elektrocheminius, atlikti esant minėtai tirpalų temperatūrai. D-tartrato tirpaluose stebima tiesioginė koreliacija tarp vario nusėdimo greičio ir formaldehido anodinės oksidacijos srovės tankio (39 pav. 1a) ir 1d)-1e)), tuo tarpu elektrodo viršįtampio (ΔE) ir paviršiaus šiurkštumo (R_f) priklausomybės yra atvirkščiai proporcingos vario nusėdimo greičiui (39 pav. 1a), 1b), 1c)). Panašūs rezultatai gauti ir L-tartrato tirpaluose (39 pav. 2a)-2e)), išskyrus ΔE ir R_f priklausomybes, kur aukščiausios vertės nustatytos pH 12,5 tirpaluose (39 pav. 2b) ir 2c)).



38 pav. Cheminio Cu nusėdimo (a), Cu elektrodo viršitampio (ΔE) (b), Cu šiuurkštumo faktoriaus (R_f) (c), HCHO anodinės oksidacijos smailės srovės tankio (geometrinio paviršiaus ploto) (d) ir HCHO anodinės oksidacijos smailės srovės tankio (tikrojo paviršiaus ploto) (e) priklausomybės nuo pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)]-0,05, [HCHO]-0,15, [tartratai]-0,15: 1) D-tartratas, 2) L-tartratas, 3) DL tartratas. Tirpalų temperatūra (a-c) – 10°C, (d, e) – 20°C.



39 pav. Cheminio Cu nusėdimo (a), Cu elektrodo viršitampio (ΔE) (b), Cu šūrkštumo faktorius (R_f) (c), HCHO anodinės oksidacijos smailės srovės tankio (geometrinio paviršiaus ploto) (d) ir HCHO anodinės oksidacijos smailės srovės tankio (tikrojo paviršiaus ploto) (e) priklausomybės nuo pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)]-0,05, [HCHO]-0,15, [tartratai]-0,15: 1) D-tartratas, 2) L-tartratas, 3) DL tartratas. Tirpalų temperatūra (a-e) – 20°C.



40 pav. Cheminio Cu nusėdimo (a), Cu elektrodo viršįtampio (ΔE) (b), Cu šurkštumo faktoriaus (R_f) (c), HCHO anodinės oksidacijos smailės srovės tankio (geometrinio paviršiaus ploto) (d) ir HCHO anodinės oksidacijos smailės srovės tankio (tikrojo paviršiaus ploto) (e) priklausomybės nuo pH. Tirpalo sudėtis (mol/l): [Cu(II)]-0,05, [HCHO]-0,15, [tartratai]-0,15: 1) D-tartratas, 2) L-tartratas, 3) DL tartratas. Tirpalų temperatūra (a-c) – 30°C, (d, e) –20°C.

Ligandu naudojant DL-tartrata, stebimos panašios priklausomybės tarp Cu nusėdimo greičio, ΔE , R_f ir pH – visais atvejais didžiausios vertės nustatytos pH 12,5 tirpaluose (39 pav. 3a) - 3c)), o formaldehido anodinės oksidacijos smailės srovės vertės didėja, didėjant tirpalo pH (51 pav. 3d) ir 3e)).

Palyginus rezultatus gautus 30°C temperatūros tirpaluose (40 pav.) su jau aprašytais (39 pav.), visų izomerų tirpaluose stebimas labai panašus vaizdas. Skirtumas stebimas tik tarp parametrų skaitinių verčių.

Žemiausioje cheminio variavimo tirpalų (10°C) temperatūroje atliktų tyrimų rezultatų priklausomybės (38 pav.), daugeliu atvejų jų bendras vaizdas atitinka tendencijas nustatytas 20°C temperatūros tirpaluose (51 pav.), išskyrus kai kurias išimtis greičio priklausomybėse nuo pH D- ir L-tartratų tirpaluose, kur stebimas minimumas, kai pH 12,5 (plg. 38 pav. 1a) ir 2a) su 51 pav. 1a) ir 2a)). Elektrodo višįtampio duomenys taip pat skiriasi minėtųjų temperatūrų DL-tartrato tirpaluose – 10°C tirpaluose viršįtampis (ΔE) praktiškai nepriklauso nuo tirpalo pH (esant nežymiam minimumui, kai pH 12,5 (38 pav. 3b)), tuo tarpu kai 20°C tirpaluose, minėtame pH, viršįtampio vertė yra didžiausia ir stebimas maksimumas.

4. lentelė. Formaldehido anodinės oksidacijos ant elektrochemiškai padengto Cu elektrodo voltamperogramos parametrai. Tirpalo sudėtis (mol/l): [HCHO] – 0,15; [Na₂SO₄] – 0,1. 20°C

pH	E, V	j_{pG} mA/cm ²	j_{pR} mA/cm ²
12,0	-0,293	0,26	0,17
12,5	-0,289	0,62	0,41
13,0	-0,348	1,01	0,67

5. lentelė. Formaldehido anodinės oksidacijos ant chemiškai padengto Cu elektrodo voltamperogramų parametrai.

Tirpalo sudėtis (mol/l): [HCHO] – 0,15; [Na₂SO₄] – 0,1. 20°C

Dangos nusodinimo temperatūra, °C	10			20			30		
pH	E, V	j_{pG} mA/cm ²	j_{pR} mA/cm ²	E, V	j_{pG} mA/cm ²	j_{pR} mA/cm ²	E, V	j_{pG} mA/cm ²	j_{pR} mA/cm ²
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Elektrodas dengtas D-tartrato tirpale (mol/l): [Cu(II)] – 0,05; [HCHO] – 0,15; [D-tartratas] – 0,15.									
12,0	-0,610	0,39	0,07	-0,426	0,54	0,13	-0,454	0,36	0,08
12,5	-0,357	0,96	0,26	-0,151	1,87	0,50	-0,203	1,33	0,36
13,0	-0,299	4,20	1,66	-0,315	3,00	0,96	-0,296	1,99	0,86
Elektrodas dengtas L-tartrato tirpale (mol/l): [Cu(II)] – 0,05; [HCHO] – 0,15; [L-tartratas] – 0,15.									
12,0	-0,600	0,41	0,04	-0,687	0,51	0,07	-0,520	0,43	0,04
12,5	-0,470	1,61	0,26	-0,236	2,11	0,58	-0,237	2,09	0,38
13,0	-0,275	4,44	1,02	-0,257	2,77	0,63	-0,248	2,69	0,64
Elektrodas dengtas DL-tartrato tirpale (mol/l): [Cu(II)] – 0,05; [HCHO] – 0,15; [DL-tartratas] – 0,15.									
12,0	-0,601	0,51	0,06	-0,553	0,48	0,08	-0,478	0,61	0,12
12,5	-0,280	1,91	0,19	-0,242	2,35	0,29	-0,194	1,97	0,33
13,0	-0,263	5,26	0,97	-0,249	3,96	0,83	-0,282	3,20	0,80

4.5. Priedų įtaka autokatalizinei Cu(II) jonų redukcijai

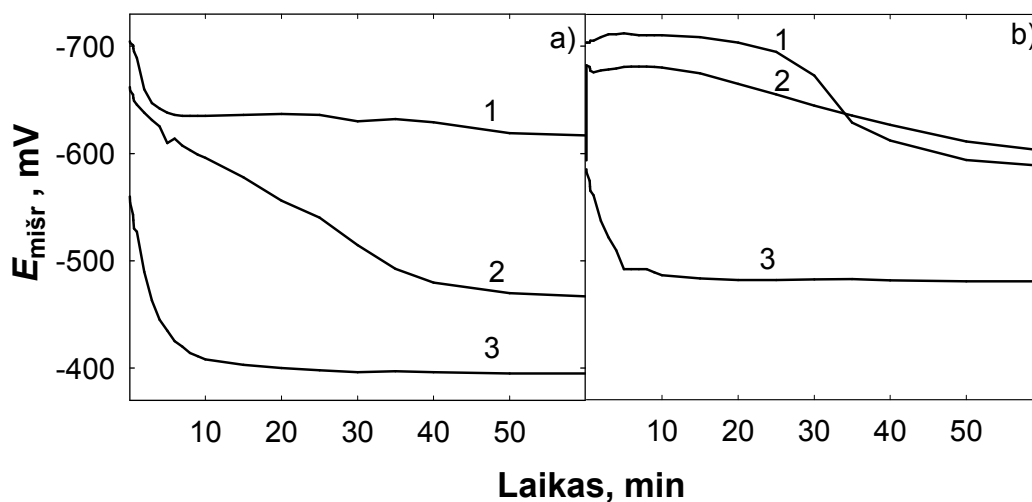
Atliekant eksperimentus, mūsų tirtose Cu(II)-citrato-formaldehido ir Cu(II)-D-, L-, DL-tartratų-formaldehido cheminio variavimo sistemose nebuvo naudoti jokie stabilizuojantys ar kiti priedai. Tirti tirpalai buvo stabilūs ir pasižymėjo neblogais kinetiniais parametrais. Tačiau turint duomenų, kad daugeliu atvejų įvairūs priedai [48, 56, 59] cheminio variavimo sistemose pagreitina cheminio Cu nusėdimą, remdamiesi [59], ištyrėme kataliziniį amoniako poveikį Cu(II)-citrato, Cu(II)-L-tartrato ir Cu(II)-EDTA cheminio variavimo sistemoms, tirpale esant paplitusiam priedui natrio dietilditiokarbamatui (DK).

Gauti duomenys (6 lentelė) parodo, kad nenaudojant priedų, Cu nusėdimas tirtose sistemose viso proceso metu, t.y. 1 val., vyksta panašiu greičiu (vario dangos, nusėdusios per 30 min. variavimo, storis buvo perskaičiuotas į $\mu\text{m/h}$ t.y. padaugintas iš 2) ir yra didžiausias Cu(II)-EDTA tirpaluose. Tiriant minėtas sistemas su priedais nustatyta, kad Cu(II)-EDTA tirpaluose sutinkamai su [59] duomenimis, amoniakas pagreitina vario nusėdimą, mūsų atveju, nuo 3,2 iki 3,7 $\mu\text{m/h}$ (6 lentelė). Tuo tarpu Cu(II)-citrato ir Cu(II)-L-tartrato sistemose amoniakas nepasižymi katalizuojančiu poveikiu ir Cu nusėdimo greitis netgi sumažėja maždaug per pusę, palyginus su Cu(II)-citrato ir Cu(II)-L-tartrato tirpalais, kuriuose priedai nebuvo naudoti (6 lentelė).

Iš 41 pav. matyti koreliacija tarp Cu nusėdimo greičio ir išmatuoto mišraus potencialo $E_{\text{mišr}}$ tirtose sistemose. Cheminio variavimo tirpaluose nenaudojant priedų ir esant didesniems nusėdimo greičiams mišraus potencialo vertės yra teigiamesnės (41a pav.), negu tirpaluose su DK ir NH_3 (41b pav.), kur nustatyti mažesni Cu nusėdimo greičiai.

6 lentelė. Amoniako katalizinis poveikis cheminio Cu nusėdimo greičiui. Variavimo tirpalo sudėtis (mol/l): $[\text{CuSO}_4]$ – 0,06, [ligandas] – 0,12, $[\text{HCHO}]$ – 0,18, $[\text{DK}]$ – 2 mg/l, $[\text{NH}_3]$ – 50 mg/l. 25°C.

Ligandas	pH=12,5	$v, \mu\text{m/h}$	
		po 30 min	po 60 min
Na ₃ Cit	be priedų	1,7	1,8
	DK + NH ₃	0,9	0,9
L-tartratas	be priedų	2,3	1,8
	DK + NH ₃	0,9	0,6
Na ₂ EDTA	be priedų	4,5	3,2
	DK + NH ₃	4,1	3,7



41 pav. Mišraus potencialo ($E_{\text{mišr}}$) kitimas cheminio variavimo metu. Tirpalo sudėtis (mol/l): a) $[\text{CuSO}_4]$ - 0,06, [ligandas] – 0,12, $[\text{HCHO}]$ – 0,18; b) $[\text{CuSO}_4]$ - 0,06, [ligandas] – 0,12, $[\text{HCHO}]$ – 0,18, $[\text{DK}]$ – 2 mg/l, $[\text{NH}_3]$ – 50 mg/l. 1 – L-tartratas, 2 – Na₃Cit, 3 – Na₂EDTA. 25°C.

4.6. Cheminio variavimo sistemų su įvairiais ligandais palyginimas

Pirmiausia, reikėtų paminėti, kad cheminio variavimo sistema, Cu(II) jonų ligandu naudojant D-tartrata, tirta pirmą kartą. Literatūrinių duomenų, aprašančių citrinų rūgšties ar jos druskų panaudojimą šarminėse cheminio variavimo sistemose, rasti nepavyko. Taip pat neradome duomenų apie cheminio variavimo procesus, (Cu(II) jonų ligandu naudojant tartratus), vykstančius 10 ir 30°C temperatūrose.

Sistemų palyginimui, pasirinkti literatūroje aprašyti atvejai, kuomet cheminis vario nusodinimas buvo atliekamas analogiškais sąlygomis (20°C temperatūroje, Cu(II) druskos koncentracija 0,05 mol/l, formaldehido 0,15 mo/l, variavimo laikas 1h), naudojant įvairius Cu(II) ligandus.

Ligandais naudojant citratą ir vyno rūgšties izomerus, vario nusėdimo greitis optimaliomis sąlygomis siekia apie 3 $\mu\text{m/h}$ (pH 12,75) citratui (10 pav., 2 lentelė), 2 $\mu\text{m/h}$ (pH 12,5) DL-tartratui, 1,4 $\mu\text{m/h}$ (pH 13,0) L-tartratui ir 0,9 $\mu\text{m/h}$ (pH 12,5-13,0) D-tartratui (26 pav., 3 lentelė). Panašūs greičiai (2-2,5 $\mu\text{m/h}$) gauti naudojant kitus ekologiškai nekenksmingus ligandus, tokius kaip sacharozė 2 $\mu\text{m/h}$ (pH 12,75) [49], ksilitolis, D-manitolis ir D-sorbitolis, tačiau paskutinių trijų ligandų atveju didžiausi greičiai pasiekiami esant žymiai aukštesnėms pH 13,5-13,8 vertėms [51]. Gerokai didesni greičiai gauti ligandu naudojant kvadrolą (4 $\mu\text{m/h}$, pH 13,0) [53]. Pakankamai dideli greičiai 2,8 $\mu\text{m/h}$ (pH 13,0) ir 3,9 $\mu\text{m/h}$ (pH 12,7), nustatyti Cu(II) jonų ligandais naudojant 4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksi- ir piridin-2,6-dikarboksirūgštis [22]. Ankstesniame tyrime L- ir DL- tartratų cheminio variavimo sistemose nustatyti didžiausi Cu nusėdimo greičiai 1 $\mu\text{m/h}$ (pH 13,0) L-tartratui ir 3,5 $\mu\text{m/h}$ (pH 12,5) DL-tartratui [53] skiriasi nuo mūsų gautų duomenų. Tai būtų galima sieti su naudojamų pradinių medžiagų grynumu. Taigi, citratas ir tartratai, kaip ligandai cheminio variavimo tirpaluose yra panašūs į kitus ligandus. Iš visų aprašytų ligandų būtų galima išskirti tik D-tartrata, kadangi naudojant šį ligandą gaunami mažiausi Cu nusėdimo greičiai.

Cheminio Cu nusodinimo iš citratinių ir tartratinų tirpalų mišraus potencialo vertės siekia -520 – -600 mV citratui (12 pav., 2 lentelė) ir -300 – -430 mV tartratams (30 pav., 3 lentelė). Neigiamesni potencialai gauti ligandais naudojant sacharozę (daugiau kaip -700 mV) arba 4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksi- ir piridin-2,6-dikarboksirūgštis (daugiau kaip -740 mV) [22]. Dažniausios mišraus potencialo vertės, sistemose naudojant kitus ligandus, svyruoja nuo -240 iki -500 mV [132]. Galima paminėti, jog mūsų tirtų L- ir DL-tartrato sistemų mišraus potencialo vertės (30 pav. 3 lentelė) sutampa su aprašytais literatūroje [132].

Tirtuose D-, L- ir DL-tartratų cheminio variavimo tirpaluose, elektrodo viršįtampio vertės svyruoja nuo -160 iki -310 mV (31 pav., 3 lentelė) ir sutampa su anksčiau aprašytais L- ir DL-tartratui [132]. Galima pasakyti, kad vario nusodinimas naudojant šiuos ligandus vyksta esant pakankamai žemoms viršįtampio vertėms. Tuo tarpu cheminio vario nusodinimo procesas ligandu naudojant trinatrio citratą, pasižymi žymiai neigiamesniu viršįtampiu, kuris svyruoja nuo -440 iki -510 mV (13 pav., 2 lentelė). Kiek didesnio neigiamumo viršįtampis gautas Cu(II)-sacharozės (-520 – -570 mV) [49] ir Cu(II)-piridin-2,6-dikarboksilinės rūgšties (-600 mV) [22] sistemose. Kvadrolo, kaip ligando naudojimo atveju nustatytas ypač žemas Cu elektrodo viršįtampis apie -50 mV [53].

Iš vario sulfato elektrochemiškai nusodinto vario paviršiaus šiurkštumo faktorius R_f siekė 1,5. Anksčiau didžiausios cheminio vario dangų R_f vertės gautos, kai Cu(II) ligandais buvo naudoti: piridin-2,6-dikarboksilinė rūgštis ($R_f = 124$) [22], 4-hidroksopiridin-2,6-dikarboksilinė rūgštis ($R_f = 35$) [22]), kvadrolas ($R_f = 23$) [53] ir sacharozė ($R_f = 25$) [49]. EDTA ir tartratų atveju aprašytos R_f vertės mažesnės ir neviršija 18 [50]. Eksperimentai parodė, kad ligandu naudojant trinatrio citratą, optimaliomis sąlygomis, nusodintų dangų šiurkštumo faktorius pasiekia gana aukštas vertes ($R_f = 27$) (14 pav., 2 lentelė). Vyno rūgšties D-, L- ir DL-izomerų atveju gaunamos pakankamai lygios dangos, kurių šiurkštumo faktorius svyruoja nuo 1,6 (labai artimo elektrochemiškai nusodintam variui) iki 8 (32 pav., 3 lentelė).

Ekologiniu požiūriu, citrinų ir vyno rūgštys, kaip ligandai cheminio variavimo sistemose patrauklūs tuo, kad iš panaudotų tirpalų nesunkiai regeneruojamas varis, nes Cu(II)-citrato ir Cu(II)-D-, L- ir DL-tartratų kompleksai lengviau suskyla žemesnių pH verčių tirpaluose, palyginus su įprastais ligandais, kaip EDTA ar kvadrolas. Po regeneravimo likusios citrinų ir vyno rūgštys gamtinėmis sąlygomis sudaro nedidelio patvarumo kompleksus su sunkiaisiais metalais ir lengvai biologiškai suyra, todėl yra ekologiškai nekenksmingos ir tinkamesnės naudojimui.

IŠVADOS

1. Spektrofotomerijos ir pH-metrinio titravimo metodais ištyrus Cu(II) kompleksų su citratu ir tartratu susidarymą šarminiuose tirpaluose, nustatyta, kad Cu(II) jonai paankstina citrinų ir vyno rūgšties –OH grupių deprotonizaciją ir sudaro patvarius kompleksus su šiais ligandais.
2. Nustatyta, kad citrinų rūgštis yra tinkamas Cu(II) jonų ligandas cheminio variavimo sistemose: autokatalizinė Cu(II) jonų redukcija formaldehidu, ligandu naudojant trinatrio citratą, prasideda tirpaluose, kurių pH 12,0, toliau greitėja didinant pH iki 12,75 bei sulėtėja esant aukštesnėms pH vertėms. Didžiausias Cu nusėdimo greitis – 3 $\mu\text{m/h}$, nustatytas pH 12,75 (20°C) tirpaluose.
3. Vario, nusodinto iš citratinių cheminio variavimo tirpalų, tikrojo paviršiaus ploto dydžiai priklauso nuo tirpalo pH ir didėja didėjant tirpalo šarmingumui. Cu dangų šiurkštumo faktorius gali siekti 28.
4. Nustatyta, kad vyno rūgšties D-, L- ir DL izomerai yra tinkami Cu(II) jonų ligandai cheminio variavimo sistemose: autokatalizinė Cu(II) jonų redukcija formaldehidu, ligandais naudojant minėtus izomerus, prasideda tirpaluose, kurių pH 12,0.
5. Esant vienodomis sąlygoms, D-, L- ir DL-tartratų cheminio variavimo tirpaluose pH intervale 12,0 ÷ 13,0, vario nusėdimo kinetika priklauso nuo: a) ligando prigimties – mažiausi greičiai nustatyti D-tartrato tirpaluose, didžiausi – DL-tartrato tirpaluose; b) tirpalo pH – didžiausias variavimo greitis nustatytas D-, L-tartratų pH 13,0 tirpaluose ir DL-tartrato pH 12,5 tirpale; c) temperatūros – visų izomerų tirpaluose, keliant temperatūrą, variavimo greitis didėja.

6. Cu elektrodo mišrus potencialas ($E_{\text{mišr}}$) cheminio variavimo tirpaluose priklauso nuo ligando prigimties. Ligandu naudojant trinatrio citratą, nustatytos neigiamesnės potencialo vertės (-520 – -630 mV), lyginant su potencialų vertėmis (-300 – -430 mV) nustatytais vyno rūgšties izomerų tirpaluose.
7. Vario, nusodinto iš tartratinių cheminio variavimo tirpalų (pH 12,0 - 13,0; 10 - 30°C), tikrojo paviršiaus ploto dydžiai priklauso nuo variavimo sąlygų – esant mažesniai cheminio variavimo tirpalų šarmingumui ir žemesnei temperatūrai, gaunamos labiausiai išvystyto paviršiaus dangos, o didinant tirpalų pH ir keliant temperatūrą nusėda lygesnės Cu dangos.
8. Formaldehido anodinės oksidacijos greitis priklauso nuo keleto faktorių:
 - a) tirpalo pH – didinant tirpalo šarmingumą (nuo 12,0 iki 13,0), HCHO oksidacijos greitis didėja ant visų tirtų Cu paviršių;
 - b) Cu paviršiaus suformavimo sąlygų – didžiausias HCHO oksidacijos greitis nustatytas ant paviršių paruoštų 10°C temperatūros pH 13,0 tirpaluose;
 - c) ligando prigimties – didžiausias HCHO anodinės oksidacijos greitis nustatytas ant chemiškai nusodintų Cu paviršių iš DL-tartrato tirpalų.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. M. Šalkauskas and A. Vaškelis, *Cheminė plastikų metalizacija* (rus.), 3-asis perdirbtas leid., „Chimija“, Leningradas (1985) 144 p.
2. A. Vaškelis and M. Šalkauskas, *Electroless plating, In: Plastics Finishing and Decoration* (ed. D. Satas), Van Nostrand Reinhold Company, New York (1986) 287-319.
3. Y. Okinava, T. Osaka, knygoje *Advances in Electrochemical Science and Engineering*. Vol. 3 (ed. By H. Gerisher, Ch. W. Tobias), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994) 55-116.
4. S. S. Djokič, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Ed. B. E. Conway and R. E. White, Kluwer Academic/Plenum Publishers **35** (2002) 51-133.
5. J. E. A. M. Van den Meerakker, *J. Appl. Electrochem.*, **11** (1981) 395-400.
6. C. H. De Minjer, *Electrodepos. Surf. Treat.*, **3** (1975) 261-273.
7. G. Solvago and P.L. Cavalloti, *Plating*, **59** (1972) 665-671.
8. R. M. Lukes, *Plating*, **51** (1964) 1066-1068.
9. K. M. Gorbunova, M. V. Ivanov and V. P. Moiseev, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973) 613-618.
10. F. Yang, B. Yang, B. Lu, L. Huang, Sh. Xu and Sh. Zhou, *Acta Phys. Chim. Sinica.*, **22** (2006) 1317-1321.
11. R. Tourir, H. Larhzil, M. Ebntouhami, M. Cherkaoui and E. Chassaing, *J. Appl. Electrochem.*, **36** (2006) 69-75.
12. A. Vaškelis, R. Juškėnas and J. Jačiauskienė, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 1061-1066.
13. A. Jagminienė, I. Stankevičienė and A. Vaškelis, *Chemija*, **14** (2003) 140-144.
14. E. Norkus, A. Vaškelis and J. Jačiauskienė, *Chemija*, **4** (1998) 284-290.
15. A. Vaškelis, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, L. Tamašauskaitė Tamašiūnaitė and E. Norkus, *J. Electroanal. Chem.*, **622** (2008) 136-144.
16. H. Honma and T. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 730-733.
17. T. Itabashi et. al. *United States Patent*, **US 2005/0079280 A1** (2005).

18. X. Wu and W. Sha, *Appl. Surf. Soc.*, **255** (2009) 4259-4266.
19. J. F. Walker, *Formaldehyde*, 3rd ed., Reinholds, New York (1952) 608 p.
20. A. Vaškelis and J. Jačiauskienė, *Elektrokhimiya*, **17** (1981) 1816-1821.
21. H. Koyano, M. Kato and H. Takenouchi, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 3112-3120.
22. E. Norkus, A. Vaškelis, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė and G. Stalnionis, *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 3495-3499.
23. Q.-H. Tian and X.-Y. Guo, *T. Nonferr. Metal. Soc.*, **20** (2010) 283-287.
24. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*. Spec. Publication No. 17, Chemical Society, London (1964) 754 p.
25. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*. Supplement No. 1, Spec. Publication 25, Chemical Society, London (1971) 865 p.
26. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part A: Inorganic ligands*. Ed. E. Högfled, Pergamon Press, Oxford (1982) 310 p.
27. P. Valenta, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25** (1960) 853-861.
28. A. Clusaru, I. Crisan and J. Kuta, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **46** (1973) 51-62.
29. J. M. Los, A. A. A. M. Brinkman and B. J. C. Wetsema, *J. Electroanal. Chem.*, **56** (1974) 187-197.
30. K. Vesely and R. Brdička, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **12** (1947) 313-322.
31. R. Schumacher, J. J. Pesek and O. R. Melroy, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4338-4342.
32. M. Saito and H. Honma, *J. Metal. Finish. Soc. Jpn.*, **29** (1978) 403-408.
33. G. Rozovskis and D. Kimtienė, *Lietuvos TSR MA darbai* (rus.), **B, 1** (1967) 3-9.
34. J. E. A. M. Van den Meerakker and E. Sholtens, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **93** (1989) 786-791.
35. G. Rozovskis and A. Vaškelis, *Cheminis variavimas* (rus.), Vilnius, (1966) 59 p.
36. A. Vaškelis, *Lietuvos TSR MA darbai* (rus.), **B, 4** (1966) 3-9.
37. P. Bindra, D. Light and D. Rath, *IBM J. Res. Dev.*, **28** (1984) 668-678.

38. K. G. Mishra and R. K. Paramguru, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 510-516.
39. M. Paunovic, *Plating*, **55** (1968) 1161-1167.
40. A. Vaškelis, *Lietuvos TSR MA darbai* (rus.), **B, 1** (1972) 3-12.
41. R. Pauliukaitė, G. Stalnionis, Z. Jusys and A. Vaškelis, *J. Appl. Electrochem.*, **36** (2006) 1261-1269.
42. Z. Jusys, R. Pauliukaitė and A. Vaškelis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 313-318.
43. Z. Jusys, G. Stalnionis, E. Juzeliūnas and A. Vaškelis, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 301-308.
44. J. Eshkult, Ch. Ulrich, F. Björefors and L. Nyholm, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 2188-2197.
45. J. Eshkult, M. Herranen and L. Nyholm, *J. Electroanal. Chem.*, **594** (2006) 35-49.
46. K. G. Mishra and R. K. Paramguru, *African J. Pure Appl. Chem.*, **4**(6) (2010) 87-99.
47. A. Molenaar, M. F. E. Holdrinet and L. K. H. van Beek, *Plating*, **61** (1974) 197-288.
48. F. Hanna, Z. Abdel Hamid and A. Abdel Aal, *Materials Letters*, **58** (2003) 104-109.
49. E. Norkus, K. Prušinskas, A. Vaškelis, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė and D. Macalady, *Carbohydr. Res.*, **342** (2007) 71-78.
50. A. Vaškelis, E. Norkus, I. Stalnionienė and G. Stalnionis, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 1613-1621.
51. E. Norkus, A. Vaškelis, J. Jačiauskienė, J. Vaičiūnienė, E. Gaidamauskas and D. L. Macalady, *J. Appl. Electrochem.*, **35** (2005) 41-47.
52. S. Ohno, *Plating*, **58** (1971) 350.
53. E. Norkus, A. Vaškelis and I. Stalnionienė, *J. Solid State Electrochem.*, **4** (2000) 337-341.
54. M. Paunovic, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 349-354.

55. A. Vaškelis, G. Rozovskis and J. Kulšytė, *Zashcita Metal*, **7** (1971) 558-564.
56. H. Koyano, M. Kato and H. Takenouchi *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 3112-3116.
57. E. Norkus, J. Vaičiūnienė, J. Reklaitis, E. Gaidamauskas and D. C. Crans, *Chemija*, **13** (2002) 129-137.
58. K. G. Mishra and R. K. Paramguru, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 510-516.
59. A. Vaškelis, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė and E. Norkus, *J. Electroanal. Chem.*, **600** (2007) 6-12.
60. E. Norkus and R. Pauliukaitė, *J. Sol. Chem.*, **30** (2001) 55-56.
61. P. C. Jordan, *Chemical Kinetics and Transport*, (Plenum Press, New York, 1979) 368 p.
62. K. A. Connors, *Chemical Kinetics. The Study of Reaction Rates In Solution*, (VCH, New York, 1990) 496 p.
63. A. Vaškelis and E. Norkus, *J. Electroanal. Chem.*, **318** (1991) 373-378.
64. A. Vaškelis, E. Norkus and R. Pauliukaitė, *Electroanalysis*, **11** (1999) 447-449.
65. A. Vaškelis, *Chemija*, **16** (2005) 58-66.
66. E. Norkus, A. Vaškelis, E. Butkus and R. Pauliukaitė, *J. Chem. Res. (S)*, (1997) 126-127.
67. E. Norkus, R. Pauliukaitė and A. Vaškelis, *Polish J. Chem.*, **73** (1999) 1837-1844.
68. *Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solutions*, Eds. E. P. Serjeant and B. Dempsey, Pergamon Press, Oxford (1979) 989 p.
69. F. M. Donahue, In: Proc. 8th. Cong. Intl. Union for Electrodep. Surf. Finishing, Forster-Verlag AG, Zürich (1973) 193 p.
70. J. E. A. M. Van den Meerakker, *J. Appl. Electrochem.*, **11** (1981) 387-393.
71. Z. Jusys and A. Vaškelis, *Langmuir*, **8** (1992) 1230-1233.
72. Z. Jusys and A. Vaškelis, *J. Electroanal. Chem.*, **335** (1992) 93-104.
73. Z. Jusys, *J. Electroanal. Chem.*, **375** (1994) 257-262.

74. Z. Jusys and A. Vaškelis, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 449-454.
75. A. Vaškelis and Z. Jusys, *Anal. Chim. Acta*, **305** (1995) 227-231.
76. R. Ramanauskas, I. Jurgaitienė and A. Vaškelis, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 191-195.
77. N. A. Anastasijevic, H. Baltruschat and J. Heitbaum, *Electrochim. Acta*, **38** (1997) 1067-1072.
78. I. Ohno, O. Wakabayashi and S. Haruyama, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 2323-2330.
79. D. A. Berg, D. S. Nadezdhin and R. G. Barradas, *J. Electroanal. Chem.*, **355** (1993) 165-179.
80. S. Trasatti and O. A. Petrèj, *Elektrokhimiya*, **29** (1993) 557-575.
81. D. M. Kolb, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, **11** New York (1978) 125-271.
82. D. Stulgys and R. Ramanauskas, *Lietuvos TSR MA darbai*, **B, 5** (1988) 33-39.
83. R. Ramanauskas and D. Stulgys, *Chemija*, **1** (1990) 64-74.
84. L. L. Barbosa, M. R. H. de Almeida, R. M. Carlos, M. Yonashiro, G. M. Oliveira and I. A. Carlos, *Surf. Coat. Techn.*, **192** (2005) 145-153.
85. M. R. H. de Almeida, I. A. Carlos, L. L. Barbosa, R. M. Carlos, B. S. Lima-Neto and E. M. J. A. Palone, *J. Appl. Electrochem.*, **32** (2002) 763-773.
86. R. Sharma, R. C. Agarwala and V. Agarwala, *Appl. Surf. Science*, **252** (2006) 8487-8493.
87. L. Xu, K. Zhou, H. Xu, H. Zhang, L. Huang, J. Liao, A. Xu, N. Gu, H. Shen and J. Liu, *Appl. Surf. Science*, **183** (2001) 58-61.
88. X. Wu and W. Sha, *Synthesis and Reactivity Inorg., Metal-Organic and Nano-Metal Chem.*, **38** (2008) 292-296.
89. A. Bittner, M. Wanner and K. G. Weil, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96** (1992) 647-656.
90. G. Z. Sauerbrey, *Zh. Physik*, **155** (1959) 206-222.
91. S. Bruckenstein and M. Shay, *J. Electroanal. Chem.*, **188** (1985) 131-136.
92. K. K. Kanazawa and J. G. Gordon, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 1770-1771.

93. M. Itagaki, M. Tagaki and K. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **440** (1997) 139-143.
94. C. Arkam, V. Bouet, C. Gabrielli, G. Maurin and H. Perrot, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) L103-L105.
95. A. J. Bard and I. Rubinstein, *Electroanalytical chemistry*, Vol. 22, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, (2004) 310 p.
96. R. Schumacher, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 347-361.
97. D. A. Buttry, *Electroanalytical chemistry*, Vol. 17 (Ed. A. J. Bard), Marcel Dekker, Inc., New York (1991) 1-82.
98. D. A. Buttry and M. D. Ward, *Chem. Rev.*, **92** (1992) 1355-1379.
99. S. Bruckenstein and A. R. Hillman, *The Handbook of Surface Imaging and Visualization*, (Ed. A. T. Hubbard. Ch. 9), CRC Press, NY (1995) 101-113.
100. M. Matsuoka, J. Murai and C. Iwakura, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 2466-2470.
101. *Khimiya Okruzhayushchei Sredy*, (Ed. J. O. M. Bockris), Khimiya, Moscow (1982) 671 p.
102. I. V. Pyatnitskii, *Uspechi chimiji*, **32** (1963) 93-119.
103. O. D. Talalaeva and A. S. Tichonov, *Zh. Obsh. Khim.*, **23** (1953) 2067-2076.
104. P. A. Manorik, *Raznoligandnye Biokordinacionnye Soedineniya Metallov v Khimii, Biologii i Meditsine*, Naukova dumka, Kiev (1991). 271 p.
105. D. J. Turaev and S. S. Kruglikov, *Zh. Prikl. Khim.*, **78** (2005) 586-590.
106. S. Rode, C. Heninot, C. Vallieres and M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) C405-C411.
107. L. A. Kočergina, V. P. Vasiljev, D. V. Krutov and O. N. Krutova, *Zh. Phys. Khim.*, **82** (2008) 662-667.
108. K. S. Rajan and A. E. Martell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29** (1967) 463-471.
109. P. G. Daniele, G. Ostacoli, C. Rigano and S. Sammartano, *Trans. Met. Shem.*, **9** (1984) 385-390.
110. R. C. Warner and I. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953) 5086-5094.

111. A. Vaškelis, in *Coatings Technology Handbook*, Marcel Dekker, New York (1991) 784.
112. K. Blumqvist and E. R. Still, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 3730-3734.
113. A. Simeon, K. Volder and O. A. Weber, *Anal. Chim. Acta*, **44** (1969) 309-313.
114. S. Ramamoorthy and P. G. Manning, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34** (1972) 1989-1996.
115. G. S. Manku, A. N. Bhat and B. D. Jain, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31** (1969) 2533-2543.
116. I. A. Stepanova, A. I. Zajac and N. A. Kostromina, *Zh. Neorg. Khim.*, **20** (1975) 136-140.
117. E. Norkus, A. Vaškelis, I. Žakaitė and J. Reklaitis, *Chemija*, **2** (1997) 16-25.
118. L. N. Schoenberg, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 1571-1576.
119. E. Norkus, J. Vaičiūnienė, J. Reklaitis, E. Gaidamauskas and D. C. Crans, *Chemija*, **13** (2002) 119-128.
120. K. Bok and C. Pedersen, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **41** (1983) 27-66.
121. E. Norkus, R. Pauliukaitė, A. Vaškelis, E. Butkus, Z. Jusys and Z. Krenevičienė, *J. Chem. Res. (S)*, (1998) 320-321.
122. E. Norkus, J. Vaičiūnienė, T. Vuorinen, E. Gaidamauskas, J. Reklaitis, A. Jääskeläinen and D. C. Crans, *Carbohydr. Res.*, **339** (2004) 599-605.
123. E. Norkus, A. Vaškelis, J. Reklaitis and R. Vaitkus, *J. Inorg. Biochem.*, **60** (1995) 299-302.
124. E. Norkus and A. Vaškelis, *Polyhedron*, **13** (1994) 3041-3044.
125. I. M. Kolthof, R. Belcher and V. A. Stengei, *Titrimetrinė analizė* (rus.). Gos. nauch. techn. izd. khim. lit., Moscow, (1961) 840 p.
126. G. Brauer, *Handbuch der Präparativen anorganischen Chemie*, Bd. 3, 3 Auflage, F. Enke, Stuttgart, (1981) 1872 p.
127. A. Vaškelis, E. Norkus, R. Juškėnas, E. Matulionis and G. Stalnionis, *Galvanotechnik*, **86** (1995) 2114-2123.

128. K. Burger and L. Nagy in K. Burger *Biocoordination Chemistry: Coordination Equilibria in Biologically Active Systems*, Ellis Horwood, Chichester, (1990) 236-283.
129. N. Buzas, T. Gajda, L. Nagy, E. Kuzmann, A. Vertes and K. Burger, *Inorg. Chim. Acta*, **274** (1998) 167-176.
130. E. Norkus, J. Vaičiūnienė, T. Vuorinen and M. Heikkilä, *Carbohydr. Polym.*, **50** (2002) 159-164.
131. S. Leopold, M. Herranen and J. O. Carlsson, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) C513-C517.
132. E. Norkus, A. Vaškelis and I. Stalnionienė, *Galvanotechnik*, **95** (2004) 2646-2655.

PUBLIKASIJOS DISERTACIJOS TEMA

Moksliniai straipsniai:

1. E. Norkus, V. Kepenienė, A. Vaškėlis, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė, G. Stalnionis, D. L. Macalady, „*Application of environmentally friendly ligands for alkaline electroless copper plating systems: Electroless copper deposition using trisodium salt of 2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid as Cu(II) ligand*”. *Chemija* 17, N 4 (2006) 20-29.
2. E. Norkus, V. Kepenienė, I. Stalnionienė, „*Application of environmentally friendly ligands for alkaline electroless copper plating systems: comparatively study of electroless copper deposition using L-, D- and DL-tartrates as Cu(II) ligands*”. *Chemija* (2012), in press.

Konferencijos ir paskelbtos tezės:

1. V. Kepenienė, E. Norkus, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė, G. Stalnionis. „*Application of environmentally friendly ligands for alkaline electroless copper plating systems: Electroless copper deposition using citric acid as Cu(II) ligand*”. 9th National Lithuanian Conference “Chemistry 2009” dedicated to 110th anniversary of academician Juozas Matulis. *Proceedings Book, Vilnius – Lithuania* (2009) 69.
2. V. Kepenienė, E. Norkus, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė, G. Stalnionis, „*Application of environmentally friendly ligands for alkaline electroless copper plating systems: electroless copper deposition using hydroxycarboxylic acid as Cu(II) ligand*“. Conference of Young Scientists “Interdisciplinary investigations in Physical and Technological Science”, *Abstracts, Vilnius – Lithuania* (2011).
3. V. Kepenienė, E. Norkus, I. Stalnionienė, G. Stalnionis. „*Application of environmentally friendly ligands for alkaline electroless copper plating systems: Electroless copper deposition using isomers of 2,3-hydroxy-1,4-butandicarboxylic acid as Cu(II) ligands*“. 10th International Conference of Lithuanian Chemists “Chemistry 2011” dedicated to International Year of Chemistry 2011. *Abstracts, Vilnius – Lithuania* (2011) 68.

PADĖKA

Nuoširdžiai dėkoju moksliniam vadovui prof. habil. dr. Eugenijui Norkui už vadovavimą disertaciniam darbui bei konsultacijas.

Dr. I. Stalnionienei, dr. Ž. Stankevičiūtei, dr. I. Stankevičienei, dr. G. Grincienei, dr. J. Jačiauskienei, dr. G. Stalnioniui už vertingus patarimus ir visokeriopą pagalbą rengiant disertaciją.

Dėkoju Lietuvos valstybiniam mokslų ir studijų fondui už finansinę paramą doktorantūros studijoms.