

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემია
რაგლადის სახ. არაორგანული ქიმიისა და
ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

ხელნაწერის უფლებით

ელენე კვარაცხელია

სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების
ელექტროლიტური დისოციაციისა და ელექტროქიმიური
აღდგენის კანონზომიერებები

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორის სამეცნიერო
ხარისხის მოსაპოვებლად წარდგენილი

დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

თბილისი – 2005 წ.

შ ი ნ ა ა რ ს ი

წინასიტყვაობა.

თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა.

- I.1. სუსტი ორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა.
 - I.1.1. სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავები.
 - I.1.2. სუსტი ერთფუძიანი მჟავები.
- I.2. სუსტი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის თავისებურებები.
 - I.2.1. სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავები.
 - I.2.2. სუსტი ერთფუძიანი მჟავები.
- I.3. სამუშაოში გამოყენებული ორგანული გამხსნელების ძირითადი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

თავი II. კვლევის მეთოდика.

თავი III. სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის კანონზომიერებები.

- III.1. სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის თავისებურებები.
- III.2. სუსტი სამ- და მეტფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის თავისებურებები.
- III.3. სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის ზოგადი განტოლებები.
- III.4. დისოციაციის წარმოსახვითი და თერმოდინამიკური კონსტანტების სიდიდეების შედარება. დისოციაციის ხარისხები და განზავების კანონი სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების შემთხვევაში.

თავი IV. სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების

ელექტროქიმიური აღდგენა.

IV.1. უჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ჰიდრირება.

IV.1.1. მალეინის მჟავას ელექტროქიმიური ჰიდრირება.

IV.1.2. ფუმარის მჟავას ელექტროქიმიური ჰიდრირება.

IV.1.3. მეზაკონის მჟავას ელექტროქიმიური ჰიდრირება.

IV.1.4. იტაკონის მჟავას ელექტროქიმიური ჰიდრირება.

IV.1.5. აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროქიმიური ჰიდრირება.

IV.1.6. უჯერი დიკარბონმჟავების სტრუქტურულ თავისებურებათა გავლენა მათი ელექტროქიმიური ჰიდრირების პროცესზე.

IV.2. ნაჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა.

IV.3. ჰიდროქსიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა.

IV.4. ბენზოლპოლიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა.

თავი V. ვოლტამპერომეტრული მონაცემებით სუსტი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრის ზოგიერთი საკითხის შესახებ.

V.1. ჰალოგენმმარმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა მყარ ელექტროდებზე.

V.1.1. ქლორმმარმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა მყარ ელექტროდებზე.

V.1.2. ბრომმმარმჟავას ელექტროქიმიური ქცევა მყარ ელექტროდებზე.

V.1.3. იოდმმარმჟავას ელექტროქიმიური ქცევა მყარ ელექტროდებზე.

V.1.4. ჰალოგენის ბუნების, მისი ატომების რაოდენობის, ელექტროდისა და გარემოს ბუნების გავლენა ჰალოგენმმარმჟავების დეჰალოგენირების პროცესის სიჩქარეზე.

V.2. ნაჯერი მონოკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა.

V.3. აზოტოვანი მჟავას ელექტროქიმიური ქცევა.

V.4. მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა.

V.5. ვოლტამპერომეტრული მონაცემებით სუსტი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრისა თუ შეფასების ზოგიერთი საკითხის შესახებ.

V.5.1. წყალხსნარები.

V.5.2. შერეული გარემო.

დასკვნები.

ციტირებული ლიტერატურა.

წინასიტყვაობა

ორგანული მჟავები თამაშობენ უდიდეს როლს როგორც ცოცხალი ორგანიზმების ფუნქციონირებაში, ასევე ადამიანის ყოველდღიურ ცხოვრებაში. ისინი ფართოდ გამოიყენებიან მედიცინაში, ქიმიურ მრეწველობაში, ნავთობის მოპოვებასა და გაწმენდვაში, მეცნიერებისა და ტექნიკის მრავალ სხვა დარგში. აქ იგულისხმება არა მარტო მონოკარბონმჟავები (რომლებიც უფრო ფართოდაა გავრცელებული ბუნებაში), არამედ აგრეთვე მრავალფუძიანი ორგანული მჟავები. რადგანაც ეს უკანასკნელნი წარმოადგენენ მოცემული კვლევის ძირითად ობიექტს, შევაჩეროთ ყურადღება აღნიშნული მჟავების როლზე თანამედროვე მეცნიერებაში, მრეწველობაში, მედიცინაში. ნაჯერი დიკარბონმჟავების ჰომოლოგიური რიგის წარმომადგენლები – მჟაუნმჟავა, მალონის, ქარვის, გლუტარის, ადიპინის მჟავები ფართოდ გამოიყენებიან ქსოვილების ღებვის პროცესში, პოლიმერების მისაღებად, ამინოკარბონმჟავებისა და წამლების მისაღებად, სინთეზური ბოჭკოების წარმოებაში, ორგანული სინთეზის სხვადასხვა დარგებში, ანალიზური რეაგენტების სახით და ა.შ. დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა გააჩნია აგრეთვე უჯერ დიკარბონმჟავებს. აღსანიშნავია ზოგიერთი მათგანის როლი ცოცხალ ორგანიზმში ზოგიერთი პროცესის დაჩქარებაში ან, პირიქით, შენელებაში. ასე, მაგალითად, ბოლო ოცი წლის განმავლობაში ჩატარებულმა კვლევებმა აჩვენა, რომ ფუმარის მჟავას მკვეთრად გამოხატული სიმსივნის საწინააღმდეგო აქტივობა გააჩნია. ნაჩვენებია, რომ ფუმარის მჟავა ახდენს საცლაპავი მილის, ენის, ყელისა და თირკმელების კიბოს განვითარების ინჰიბირებას. ამის გარდა, ფუმარის მჟავა და მისი წარმოებულები (განსაკუთრებით დიმეთილფუმარატი) ავლენენ მკვეთრად გამოხატულ ანტიფსორიაზულ უნარს. ნაჩვენებია აგრეთვე, რომ ფუმარის მჟავას მცირე (0,125–0,5%) დანამატები საბროილერო წიწილების საკვებში ხელს უწყობს ამ უკანასკნელთა წონის უფრო სწრაფ ზრდას. გარკვეული სამედიცინო მიზნებისათვის გამოიყენება, ფუმარის მჟავასთან ერთად, აგრეთვე მალეინის, მეზაკონისა და იტაკონის მჟავები. ასე, მაგალითად, ამ მჟავების ეთერები

გამოიყენება საკონტაქტო ლინზების თვისებების (სიმტკიცე, ჟანგბადის გამტარობა) გასაუმჯობესებლად და აგრეთვე მაღალი ხარისხის კბილის ცემენტების დასამზადებლად. უჯერ დიკარბონმჟავებს აქვთ ფართო გამოყენება აგრეთვე ბევრ სხვა დარგში. ისინი ხელს უწყობენ მინაბოჭკოვანი მასალების თვისებების გაუმჯობესებას, გამოიყენებიან მაღალი ხარისხის პოლიეთერევანი ფისების, დეტერგენტების, ცელულოზის, ალკიდური ფისების, სამმაგი თანაპოლიმერების, ტიქსოტროპული ნარევების (პოლიკონდენსაციის დროს საჭირო გამასქელებელი აგენტების) წარმოებაში. აღნიშნული მჟავების ეთერები გამოიყენება აგრეთვე ისეთი პოლიმერების მიღებისათვის, რომლებსაც გამოხატული რეპელენტური თვისებები (მდგრადობა გაჭუჭყიანების მიმართ) გააჩნია; ისინი გამოიყენებიან ქსოვილების შესაბამისი დამუშავებისათვის (აღნიშნული უნარი განსაკუთრებით დამახასიათებელია ფუმარისა და იტაკონის რთული ეთერებისათვის). უჯერი დიკარბონმჟავები გამოიყენება აგრეთვე ნავთობპროდუქტების გაწმენდვის პროცესებში, პოლიმერული შრობადი ზეთების დასამზადებლად (კერძოდ, მათგან მიღებული აფსკების სიმტკიცის გაზრდისათვის), ცეოლიტების სტაბილური წყლის სუსპენზიების მისაღებად, წყალხსნარებში კოროზიისა და აქერცვლის შემცირებისათვის გამოსაყენებელი დაბალი მოლეკულური მასის მქონე პოლიმერების მისაღებად, ბურღვის სითხეებში, გამამდიდრებელ კომპოზიციებში, ჰიგიენური ხელოვნური ტყავის დასამზადებლად, მაღალი ხარისხის პლასტიზოლების მისაღებად. მალეინის მჟავა გამოიყენება ქარვის, ვაშლისა და ღვინის მჟავების სამრეწველო მიღებისათვის. კიდევ ერთი უჯერი დიკარბონმჟავა – აცეტილენდიკარბონმჟავა გამოიყენება სხვადასხვა ორგანულ სინთეზებში (ნუკლეოფილური რეაგენტების მიერთების რეაქციებში, დიენურ სინთეზში). ფართო გამოყენებას პოულობენ აგრეთვე ბენზოლპოლიკარბონმჟავების დიდი ჯგუფის წარმომადგენლები. ასე, მაგალითად, ტერეფტალის მჟავა წარმოადგენს მსხვილტონაჟიან სამრეწველო პროდუქტს (მას იყენებენ სინთეზური ბოჭკოს – ლავსანის, ტერილენის და ა.შ. წარმოებაში). ბოლო ათწლეულის მანძილზე ჩატარებულმა მრავალმა კვლევამ ფარმაკოქიმიისა და მედიცინის დარგებში აჩვენა, რომ ზოგიერთი ბენზოლპოლიკარბონმჟავა

წარმოადგენს აუცილებელ კომპონენტს სხვადასხვა სისხლის შემცველთა სინთეზისას. ასე, მაგალითად, ნაჩვენებია, რომ მელიტისა და პირომელიტის მჟავების დიანჰიდრიდების ოქსი- და დიოქსიჰემაგლობინებთან რეაქციის შედეგად მიიღება მოდიფიცირებული ცილა, რომელსაც გააჩნია სისხლის შემცველის კომპონენტის პერსპექტივები როგორც ეფექტურ ჟანგბადის გადამტანს. ნაჩვენებია აგრეთვე, რომ მელიტისა და პირომელიტის მჟავების ანჰიდრიდები შეიძლება იყოს გამოყენებული ცილების გლობულების ზედაპირის ჰიდროფილიზაციის პროცესებში, რაც ზრდის ცილების მედეგობას წყლით დესტაბილიზაციის მიმართ. მელიტის მჟავა გამოიყენება აგრეთვე ორთოპედიისათვის საჭირო ბიომასალების მისაღებად, რადგანაც იგი მაინჰიბირებელ ეფექტს ახდენს ძვლებში კალციუმის კრისტალიზაციაზე (და, შესაბამისად, შესამჩნევად ამცირებს კალციუმის გამონალექს ადამიანის ძვლებში) და ამაგრებს ქსოვილების უჯრედთაშორის ნივთიერებას. ნაჩვენებია აგრეთვე მელიტის, პირომელიტისა და ჰემიმელიტის მჟავების ონკოლოგიაში გამოყენების პერსპექტივები: ამ მჟავების დანამატები მაინჰიბირებელ ეფექტს ახდენენ კიბოს უჯრედების გამრავლებაზე. პირომელიტის მჟავას დიანჰიდრიდისა და ზოგიერთი სხვა ნაერთის საფუძველზე სინთეზირებულია სტომატოლოგიაში გამოსაყენებელი კომპოზიციური მასალები, რომლებსაც დენტინთან ძლიერი ადგეზიის თვისებები გააჩნია. პირომელიტის, ტრიმელიტისა და ტრიმეზინის მჟავების საფუძველზე შექმნილია ახალი, უფრო ეფექტური ქიმიური დოზიმეტრები. უნდა აღინიშნოს აგრეთვე, რომ ტრიმეზინის, ტრიმელიტისა და პირომელიტის მჟავები გამოიყენება ნანოფოროვანი პოლიმერების მისაღებად; ეს უკანასკნელნი გამოირჩევიან უფრო მაღალი ფორიანობით და თერმომედეგობით, ვიდრე ცეოლიტები. დიდ ინტერესს იწვევს ასტრობიოლოგიაში და, კერძოდ, მარსზე სიცოცხლის არსებობის შესაძლებლობის კვლევის დარგში მომუშავე სპეციალისტთა აზრი იმის შესახებ, რომ მელიტის მჟავა წარმოადგენს ერთერთ მეტასტაბილურ შუალედურ ნივთიერებას იმ ორგანულ ნაერთთა მარსის ზედაპირზე დაჟავვის ციკლში, რომლებიც მეტეორიტული ბომბარდირების შედეგად ხვდება მარსზე. ორფუძიანი (ვაშლის და ღვინის) და სამფუძიანი

(ლიმონის) ჰიდროქსიკარბონმჟავები ასევე ფართოდ გამოიყენება ორგანულ სინთეზში, ანალიზურ ქიმიაში, მედიცინაში, ფარმაცოლოგიაში, კვების მრეწველობაში და ა.შ.

როგორც ვხედავთ, მრავალ სუსტ ორგანულ მჟავას ძალიან ფართო გამოყენება გააჩნია თანამედროვე კაცობრიობის ცხოვრებისა და მოღვაწეობის სხვადასხვა დარგებში. გასაგებია, თუ რა დიდ ინტერესს წარმოადგენს ყველა ამ დარგისათვის აღნიშნული მჟავების ქიმიურ ქცევასთან დაკავშირებული ინფორმაცია, რადგანაც მათ გამოყენებას ამ დარგებში საფუძვლად უდევს მჟავების ქიმიურ აღნაგობასთან, რეაქციისუნარიანობასთან სხვადასხვა გარემოში, მათი ხსნარების თავისებურებებთან დაკავშირებული ეფექტები. ამიტომ ჩვენ მიზნად დავისახეთ სუსტი ორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევისა და მათი ელექტროლიტური დისოციაციის კვლევა სხვადასხვა წყალ- და წყალ-ორგანულ ხსნარებში. მოცემული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლა სხვადასხვა ელექტროდებზე იძლევა საშუალებას, რათა მივიღოთ ინფორმაცია იმ თავისებურებებზე, რომლებიც ახასიათებს ამ მჟავების მონაწილეობას სხვადასხვა ჟანგვა-აღდგენით პროცესებში (ბევრი მათგანი საფუძვლად უდევს მჟავების ბიოლოგიურ აქტიურობას და მათ გამოყენებას მედიცინაში). სუსტი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის პროცესების ანალიზი იძლევა საშუალებას, რათა გაკეთდეს დასკვნები მჟავების ხსნარებში წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირების თავისებურებათა შესახებ (კერძოდ, მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურების წვლილზე წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაციაში), რაც მნიშვნელოვანია მოცემულ ხსნარებში მიმდინარე სხვადასხვა ქიმიური პროცესების თავისებურებებსა და შესაძლებლობაზე მსჯელობისას.

კვლევის ძირითად ობიექტებად ჩვენს სამუშაოში შერჩეულია სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავები: ნაჯერი დიკარბონმჟავების ჰომოლოგიური რიგის პირველი ხუთი წარმომადგენელი (მჟაუნმჟავა, მალონის მჟავა, ქარვის მჟავა, გლუტარის მჟავა, ადიპინის მჟავა), განსხვავებული სტრუქტურის მქონე ხუთი უჯერი დიკარბონმჟავა, რომლებიც ქარვის მჟავას წარმოებულებს

წარმოადგენენ (მალეინის, ფუმარის, მეზაკონის, იტაკონის მჟავები, აცეტილენდიკარბონმჟავა), ჰიდროქსიკარბონმჟავების ორი წარმომადგენელი (D-ლვინისა და ლიმონის მჟავები), ბენზოლპოლიკარბონმჟავების ოთხი წარმომადგენელი (ტრიმეზინის, ტრიმელიტის, პირომელიტისა და მელიტის მჟავები). აქ განსაკუთრებით აღსანიშნავია უჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ჰიდროგენიზაციის კვლევა, რომელიც წარმოადგენს ამ მჟავების სტრუქტურულ თავისებურებათა მათ ელექტროჰიდრირებაზე გავლენის პირველ სისტემატურ შესწავლას. მალეინის, ფუმარის, მეზაკონის, იტაკონის მჟავების და აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლამ ექსპერიმენტული შედეგების ფართო ინტერვალში მოგვცა საშუალება გაგვეკეთებინა დასკვნები მათ მოლეკულებში არსებული სტრუქტურული თავისებურებების – კარბოქსილის ჯგუფების სივრცობრივი განლაგების, ორმაგი ბმის განლაგების, ჩანაცვლებულ ჯგუფთა არსებობის, ნახშირბადის ცენტრალურ ატომთა შორის არსებული ბმის ჯერადობის გავლენის მიზეზებზე მათი ელექტროქიმიური ჰიდრირების მექანიზმზე და შესაძლებლობაზე. მიღებულია აგრეთვე დიდი ექსპერიმენტული მასალა სხვა ზემოდ აღნიშნული სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევის თავისებურებებზე სხვადასხვა ელექტროდებზე და სხვადასხვა გარემოში (უნდა აღინიშნოს, რომ ზოგიერთი მჟავის ელექტროქიმიური ქცევა არ არის ან ნაკლებად არის აღწერილი ლიტერატურაში). დახასიათებულია მჟავების რეაქციისუნარიანობა სხვადასხვა – წყლისა და შერეულ გარემოში, დადგენილია შესაბამისი აღდგენითი პროცესების ძირითადი კინეტიკური პარამეტრები და მექანიზმები, გაშუქებულია ელექტროდის, გარემოს, პროტონის დონორის როლი მოცემული პროცესების კინეტიკაში და ა.შ. გაანალიზებულია ჩვენს მიერ ადრე შემოთავაზებული [1-3] ელექტროქიმიურად აქტიური ანიონების შემცველი მჟავების ელექტროაღდგენის მოდელის გამოყენების შეასაძლებლობა სუსტი ორგანული მჟავების შემთხვევაში.

სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევის კვლევისას საჭირო გახდა ამ მჟავების განზავებულ ხსნარებში მათი

დისოციაციის პროდუქტების – წყალბადის იონთა, მჟავას არადისოცირებული მოლეკულების, მონო-, დი-, ტრიანიონების კონცენტრაციების ცოდნა. ამიტომ, საცნობარო და სასწავლო ლიტერატურაში ამგვარი მონაცემების უქონლობის გამო, ჩვენ შევეცადეთ თეორიულად შეგვეფასებინა ჩამოთვლილი პარამეტრების სიდიდეები ლიტერატურაში არსებული მჟავების დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურების კონსტანტების მნიშვნელობათა გამოყენებით. შექმნილი იყო განტოლებები, რომლებიც აკავშირებენ დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეებს წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაციასთან, მისი დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურებთან დაკავშირებულ წილებთან, მჟავას კონცენტრაციასთან. შემდგომში აღნიშნულმა კვლევამ მიიღო სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის კონსტანტების ახლო სიდიდეთა მქონე სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის პროცესების თავისებურებათა ფართომასშტაბიანი სისტემატური თეორიული შესწავლის ხასიათი. შემოთავაზებულია მრავალი განტოლება, რომლებიც საშუალებას გვაძლევენ აღნიშნული მჟავების განზავებულ ხსნარებში მიმდინარე წყალბადის იონთა ფორმირების პროცესის სხვადასხვა პარამეტრის შეფასება. აქ იგულისხმება დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურების მონაწილეობა აღნიშნულ პროცესში, pH-ის, მჟავას არადისოცირებული მოლეკულების, მონო-, დი-, ტრი- და ა.შ. ანიონების შემცველობის მნიშვნელობები. მიღებული განტოლებების დახმარებით დახასიათებულია წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაციის წილების (დისოციაციის საფეხურების მიხედვით), სხვადასხვა მუხტის მქონე ანიონების, მჟავას მოლეკულების კონცენტრაციების დამოკიდებულება დისოციაციის შესაბამისი კონსტანტების, სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის კონსტანტების შეფარდების, განზავებულ ხსნარებში მჟავას კონცენტრაციის სიდიდეებისაგან. განხილულია სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის ორი ძირითადი ჯგუფი: არასრული და სრული დისოციაციით პირველ საფეხურზე. ორივე ჯგუფის რამდენიმე ათეული მჟავასათვის გათვლილია დისოციაციის ზემოდ ჩამოთვლილი პარამეტრები. რადგანაც საცნობარო და სასწავლო ლიტერატურაში მოყვანილია ძირითადად ჩვენს მიერ შესწავლილი მჟავების დისოციაციის

თერმოდინამიკური კონსტანტების სიდიდეები, ხოლო ჩვენს მიერ შემოთავაზებული განტოლებები შეესაბამება დისოციაციის წარმოსახვით კონსტანტებს, გაანალიზებულია საკითხი იმაზე, თუ რა შეცდომასთანაა დაკავშირებული აღნიშნულ განტოლებებში დისოციაციის თერმოდინამიკური კონსტანტების გამოყენება. დებაი-ჰიუკელის თეორიის განტოლებების სუსტი ელექტროლიტების შემთხვევისათვის ინტერპრეტირებული ფორმის დახმარებით ნაჩვენებია, რომ განსხვავება დისოციაციის წარმოსახვით და თერმოდინამიკური კონსტანტების სიდიდეებს შორის საკმაოდ მცირეა და ჩვენს მიერ შესწავლილი მჟავების განზავებული (0,001-0,01M) ხსნარებისათვის შეადგენს ~ 0,3-3%-ს (pK_a -ს სიდიდეებისათვის). მიღებულია აგრეთვე განტოლებები, რომლებიც აკავშირებენ დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის კონსტანტებს მჟავას კონცენტრაციასთან და ცალკეული საფეხურების დისოციაციის ხარისხებთან; ეს განტოლებები წარმოადგენენ ოსტვალდის განზავების კანონის სახესხვაობებს აღნიშნული მჟავებისათვის.

მოცემული სამუშაოს ფარგლებში შესწავლილია კიდევ ერთი მნიშვნელოვანი საკითხი: შესაძლებელია თუ არა (და თუ შესაძლებელია, რა სიზუსტით) სუსტი ორგანული მჟავების ვოლტამპერომეტრიის შესწავლის შედეგების გამოყენებით მათი დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრა კინეტიკური დენების გათვალისწინების გარეშე? ამ საკითხის უფრო ფართო განხილვისათვის საჭირო აღმოჩნდა არა მარტო სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების ვოლტამპერომეტრიის შესწავლა, არამედ დამატებით ასევე ზოგიერთი სუსტი ერთფუძიანი ორგანული და არაორგანული მჟავას ელექტროქიმიური ქცევის კვლევა. ასეთი მჟავების სახით შესწავლილი იყო აზოტოვანი მჟავა, მონოკარბონმჟავების ჰომოლოგიური რიგის პირველი სამი წარმომადგენელი: ჭიანჭველმჟავა, ძმარმჟავა, პროპიონის მჟავა და ჰალოგენძმარმჟავების ჯგუფის რამდენიმე წარმომადგენელი: მონო-, დი- და ტრიქლორძმარმჟავები, ბრომძმარმჟავა და იოდძმარმჟავა. ამ მჟავების ვოლტამპერომეტრია შესწავლილია ექსპერიმენტული პირობების ფართო

ინტერვალში: სხვადასხვა მყარ ელექტროდებზე და სხვადასხვა წყალ- და წყალ-ორგანულ გარემოში. განსაკუთრებით დიდი ექსპერიმენტული მასალა მიღებულია ჰალოგენმმარმჟავების ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლის შედეგად. დადგენილია ზემოდ ჩამოთვლილი მჟავების ელექტროქიმიური დეჰალოგენირების პროცესის ძირითადი კინეტიკური პარამეტრები, ნაჩვენებია და ახსნილია ელექტროდის მასალისა და გარემოს ბუნების, მჟავას მოლეკულაში ჰალოგენთა ატომების რაოდენობისა და ბუნების გავლენა პროცესის კინეტიკასა და მექანიზმზე. მიღებულია აგრეთვე ახალი მასალა აზოტოვანი მჟავას ელექტროქიმიური აღდგენის მექანიზმთან და კინეტიკასთან დაკავშირებით. სუსტი ერთფუძიანი მჟავების გარდა შესწავლილია დამატებით აგრეთვე ორი ორფუძიანი სუსტი არაორგანული მჟავას – მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების ვოლტამპერომეტრია. ყველა ჩვენს მიერ შესწავლილი მჟავას ვოლტამპერომეტრიის პარამეტრები გამოყენებულია მათი დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრისათვის. განხილულია კინეტიკური დენების გათვალისწინების გარეშე K_a -ს სიდიდეების განსაზღვრის სხვადასხვა მეთოდები და ნაჩვენებია, რომ დისოციაციის კონსტანტების მნიშვნელობათა გარკვეულ ინტერვალში შესაძლებელია მათი განსაზღვრა (ან შეფასება) საკმარისი სიზუსტით. ეს გარემოება გამოყენებულია აგრეთვე შესაბამისი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების მნიშვნელობათა შეფასებისათვის სხვადასხვა შერეულ გარემოში.

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რ.აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის ელექტროქიმიის ლაბორატორიაში.

თავი I

ლიტერატურის მიმოხილვა

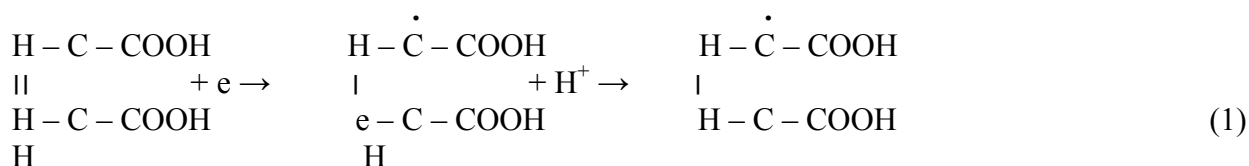
მოცემულ თავში განხილული იქნება საკმაოდ დიდი ლიტერატურული მასალა, რომელიც მიძღვნილია სუსტი ორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევისა და მათი ელექტროლიტური დისოციაციის პროცესების შესწავლას. მოცემული განხილვის ფარგლებში აქცენტი გაკეთებული იქნება ისეთი ლიტერატურული წყაროების აღწერაზე, რომლებიც გამოირჩევა ყველაზე მნიშვნელოვანი შინაარსით, მეცნიერული დონითა და ინფორმატულობით.

I.1. სუსტი ორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა

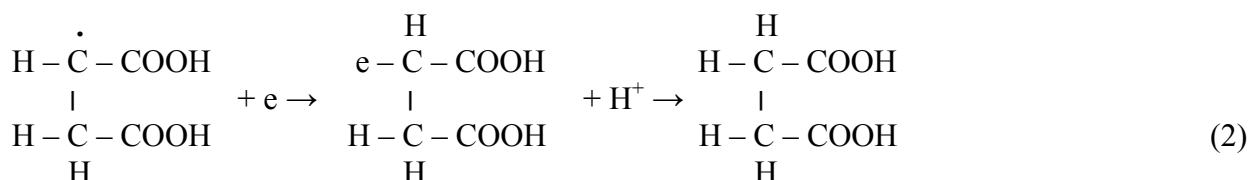
I.1.1. სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავები

უჯერი დიკარბონმჟავები. ჩვენს მიერ შესწავლილ ხუთ უჯერ დიკარბონმჟავას შორის (მალეინის, ფუმარის, მეზაკონის, იტაკონის მჟავები, აცეტილენდიკარბონმჟავა) ყველაზე ფართოდაა შესწავლილი მალეინისა და ფუმარის მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა. უნდა აღინიშნოს, რომ აღნიშნული ქცევა ძირითადად პოლაროგრაფიული მეთოდითაა შესწავლილი და ნაკლებად – მყარ ელექტროდებზე. ასე, მაგალითად, ელვინგისა და მისი თანამშრომლების სამუშაოებში [4,5] შესწავლილია მალეინის მჟავას პოლაროგრაფიული აღდგენა ქარვის მჟავამდე ხსნარის pH-ის სიდიდეთა ფართო ინტერვალში (0-12) და განხილულია აღნიშნული პროცესის ანალიზური ასპექტები. ნაჩვენებია, რომ მალეინის მჟავა ხსნარის მჟავიანობისა და იონური ძალისაგან დამოკიდებულებით წარმოქმნის ერთ ან ორ ტალღას. დაბალი pH-ის დროს შეიმჩნევა ერთი ტალღა, რომელიც არადისოცირებული მჟავას აღდგენას შეესაბამება. მაგრამ ბუფერის კომპონენტების კონცენტრაციის შემცირება იწვევს აღნიშნული ტალღის გახლეჩას და ბუფერის მცირე კონცენტრაციის (და, შესაბამისად, ხსნარის დაბალი იონური ძალის) პირობებში შეიმჩნევა მალეინის

მჟავას ორი ტალღა [4]. [5]-ის მონაცემების თანახმად, pH-ის ~5,5-მდე უბანში შეიმჩნევა ერთი ტალღა, რომელიც მჟავას არადისოცირებული ფორმის აღდგენას შეესაბამება. მოცემულ უბანში pH-ის ~0,6-დან გაზრდისას და არადისოცირებულ მჟავასა და მონოანიონს შორის არსებული წონასწორობის ამ უკანასკნელის მხარეს გადახრისას, pH ~ 4-დან დაწყებული, შეიმჩნევა ტალღის სიმაღლის შემცირება; pH ~ 6,6-ზე ტალღა ქრება. pH ~ 5,7-ის პირობებში იწყება პირველი ტალღის გახლეჩა; გაჩენილი მეორე ტალღა მჟავას მონოანიონის აღდგენას შეესაბამება. ამ ტალღის სიმაღლე იზრდება pH ~ 7,1-მდე, რის შემდეგ შეიმჩნევა მისი შემცირება და გაქრობა pH ~ 9,9-ის დროს. ეს დაკავშირებულია მონო- და დიანიონებს შორის არსებული წონასწორობის ამ უკანასკნელის მხარეს გადახრასთან; დიანიონის აღდგენის ტალღა ფონის განმუხტვის დენითაა დაფარული. [5]-ში აღნიშნულია აგრეთვე, რომ მალეინის მჟავას პოლაროგრამაზე pH 4-5-ის უბანში შეიმჩნევა აგრეთვე წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღა. [6]-ში მალეინის მჟავას ტალღის გახლეჩის ფაქტი და ხასიათი და აგრეთვე i_d -ის სიდიდეთა დამოკიდებულება pH-გან აიხსნება მონოანიონის ან დიანიონის წყალბადის იონებთან რეკომბინაციის წინმსწრები რეაქციის არსებობით, რომელშიც შესაბამისად არადისოცირებული მჟავა ან მონოანიონი წარმოიქმნება; სწორედ ეს უკანასკნელნი აღდგებიან ელექტროდზე. [4]-ში შემოთავაზებულია მალეინის მჟავას ქარვის მჟავამდე აღდგენის პროცესის მექანიზმის სქემა. ავტორთა აზრით, პოტენციალის განმსაზღვრელ სტადიას წარმოადგენს იონ-რადიკალის წარმოქმნა, რომელიც შემდეგ პროტონს მიიერთებს:



როგორც აღდგენის სიჩქარის pH-საგან დამოკიდებულება გვიჩვენებს, პროტონის მიერთება მეორე სტადიის წინ ხორციელდება. პირველი სტადიის პროდუქტის შემდგომი აღდგენა არ არის პოტენციალის განმსაზღვრელი; იგი შემდეგნაირად ხორციელდება:



ელვინგი და როზენტალი [5] ასევე განიხილავენ მალეინის მჟავას აღდგენის მექანიზმს ამ უკანასკნელის ორი შესაძლო მიმართულების შედარების თვალსაზრისით: იმ მიმართულების, რომელიც შემოთავაზებულია [7]-ში და შეიცავს წყალბადის იონის წინასწარ განმუხტვას მალეინის მჟავას ატომარული წყალბადით შემდგომი აღდგენით:

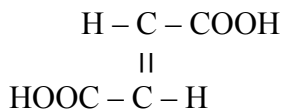


და აგრეთვე თვით ავტორების მიერ შემოთავაზებული მიმართულების, რომელიც რეაქციების (1) და (2) ანალოგიურია:



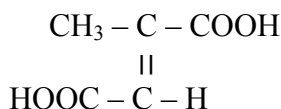
უნდა აღინიშნოს, რომ ორმაგი და სამმაგი ბმების შემცველი უჯერი ორგანული ნაერთები განიცდიან ჰიდრირებას, როგორც წესი, პლატინის ტიპის ელექტროდებზე, რომლებიც კარგად ადსორბირებენ ატომარულ წყალბადს; მექანიზმი ამ შემთხვევაში შეიცავს რეაქციებს (3) და (4) (ქიმიური მექანიზმი). მაგრამ, თუ ნაერთში ორმაგი ბმის გვერდით არის ფუნქციონალური ჯგუფი, ბმის პოლარიზაციის შედეგად შესაძლებელია მისი აღდგენა ელექტრონულ-რადიკალური მექანიზმის მიხედვით (რომელიც შეიცავს რეაქციებს (5) და (6)) ვერცხლისწყლის ტიპის ელექტროდებზე, რომლებზეც ატომარული წყალბადის ადსორბცია მცირეა. ასე, [8]-ში აღნიშნულია, რომ მალეინის მჟავას ელექტროაღდგენის რეაქციის განხორციელება შესაძლებელია, ელექტროდის ბუნებისაგან დამოკიდებულებით, როგორც ელექტრონულ-რადიკალური, ასე ქიმიური მექანიზმების მიხედვით. [9]-ში, კერძოდ, აღნიშნულია, რომ ტყვიის ელექტროდებზე მალეინის მჟავას ქარვის მჟავამდე აღდგენა მაღალი გამოსავლით ხორციელდება.

ფუმარის მჟავა მალეინის მჟავას (ცის-იზომერის) ტრანს-იზომერს წარმოადგენს:



მისი ვოლტამპერომეტრია შესწავლილია სხვადასხვა ავტორების მიერ, ძირითადად, პოლაროგრაფიულ პირობებში [4-6,10,11]. ნაჩვენებია, რომ ფუმარის მჟავა წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ორელექტრონიან ტალღას ვერცხლისწყლის წვეთის ელექტროდზე; ამ ტალღის $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები დიდად არის დამოკიდებული ხსნარის pH-ის სიდიდეზე. ამ უკანასკნელის ინტერვალში 5,4-6 შეიმჩნევა ორი ტალღა, ხოლო pH-ის უფრო მაღალ უბანში რჩება ერთი ტალღა, რომლის $E_{1/2}$ -ის სიდიდე იცვლება pH-ის გაზრდისას -1,44ვ-დან -1,72ვ-მდე (როცა pH-ის მნიშვნელობა 9-ს აღწევს). ორი ტალღის არსებობა ახსნილია მჟავას და მის ანიონებს შორის არსებული წონასწორობის გადახრით pH-ის გაზრდისას; აღნიშნულია, რომ, მალეინის მჟავას შემთხვევისგან განსხვავებით, ფუმარის მჟავას დიანიონის მონაწილეობა აღდგენის პროცესში ნაკლებად შესამჩნევია. [5]-ის ავტორები აღნიშნავენ, რომ ცის-ფორმა (მალეინის მჟავა) უფრო ადვილი აღსადგენია (სტერიული ეფექტის გამო), ვიდრე ტრანს-იზომერი (ფუმარის მჟავა).

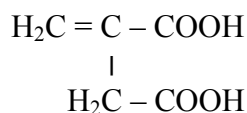
მეზაკონის მჟავა მეთილის ჯგუფით ჩანაცვლებულ ფუმარის მჟავას წარმოადგენს:



მონაცემები ამ მჟავას ვოლტამპერომეტრიის შესწავლის შესახებ ლიტერატურაში არ მოიპოვება. არის მხოლოდ მონაცემები დიმეთილფუმარის მჟავას პოლაროგრაფიული აღდგენის კვლევის შესახებ [12], რომლის ავტორები აღნიშნავენ, რომ მოცემული მჟავა აღდგება ორელექტრონიანი ტალღის წარმოქმნით, რომლის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები უფრო უარყოფითია, ვიდრე ფუმარის მჟავას ნახევარტალღის პოტენციალთა მნიშვნელობები შესაბამისი pH-ის

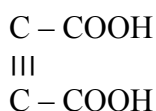
ინტერვალში (აღდგენა, როგორც მოსალოდნელი იყო, დიმეთილქარვის მჟავამდე ხორციელდება).

იტაკონის მჟავა წარმოადგენს მეთილენქარვის მჟავას; იგი მეზაკონის მჟავას იზომერია, რომელშიც ორმაგი ბმა განლაგებულია არა ნახშირბადის ორ ცენტრალურ ატომს შორის (როგორც მალეინის, ფუმარის და მეზაკონის მჟავების მოლეკულებში), არამედ გვერდით ჯაჭვში:



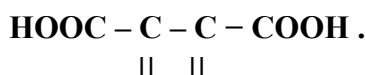
მონაცემები ამ მჟავას ვოლტამპერომეტრიაზე ლიტერატურაში არ მოიპოვება.

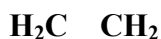
აცეტილენდიკარბონმჟავა წარმოადგენს მალეინის მჟავას სტრუქტურულ ანალოგს, რომელშიც ნახშირბადის ცენტრალური ატომები სამმაგი ბმითაა დაკავშირებული ერთმანეთთან:



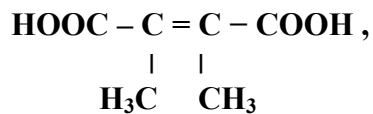
მისი ელექტროქიმიური ქცევა საკმაოდ მცირედ არის აღწერილი ლიტერატურაში და ძირითადად პოლაროგრაფიულ პირობებშია შესწავლილი [12,13]. ამის გარდა, ზოგიერთ სამუშაოში შესწავლილია აგრეთვე აცეტილენდიკარბონმჟავას კატალიზური ჰიდრირება [14,15]; ეს პროცესი ნაწილობრივ შესწავლილია აგრეთვე [13]-ში. [13-15]-ში ნაჩვენებია, რომ აცეტილენდიკარბონმჟავას კატალიზური ჰიდრირების პროდუქტს წარმოადგენენ მალეინის, ფუმარის და ქარვის მჟავები. კატალიზატორის სახით კოლოიდური პალადიუმის გამოყენებისას წარმოიქმნება მალეინის მჟავა [14]. როგორც ნაჩვენებია [15]-ში, აცეტილენდიკარბონმჟავას სწრაფი ჰიდრირების პროდუქტს მალეინის მჟავა წარმოადგენს, ხოლო შენელებული ჰიდრირების პროდუქტს – ფუმარის მჟავა, რომელიც მეორადი გარდაქმნის პროდუქტად გვევლინება. [13]-ში ნაჩვენებია, რომ პალადიუმის კატალიზატორზე ჰიდრირების პირობებში აცეტილენდიკარბონმჟავა ჯერ თითქმის მთლიანად გარდაიქმნება მალეინის მჟავად, ხოლო შემდეგ ადგილი აქვს ამ უკანასკნელის ქარვის მჟავამდე ჰიდრირებას. პლატინის კატალიზატორზე ჰიდრირება თავიდანვე ქარვის მჟავამდე მიდის; ამავე დროს წარმოიქმნება მცირე

რაოდენობით მალეინის მჟავა. აცეტილენდიკარბონმჟავასა და მალეინის მჟავას ნარევი პალადიუმის კატალიზატორის შემთხვევაში თავდაპირველად პრაქტიკულად სელექტიურად ხორციელდება აცეტილენდიკარბონმჟავას აღდგენა მალეინის მჟავამდე; პლატინის კატალიზატორის შემთხვევაში პირველ რიგში მიმდინარეობს მალეინის მჟავას ჰიდროგენიზაცია. [13]-ში ნაჩვენებია, რომ აცეტილენდიკარბონმჟავა წარმოქმნის პოლაროგრაფიულ ტალღას, რომლის ნახევარტალღის პოტენციალი -1,13ვ-ის ტოლია. ხსნარში მალეინის მჟავას კონცენტრაციის გაზრდისას ეს ტალღა კლებულობს სიმაღლეში; ჩნდება ახალი “ჯამური” ტალღა მალეინის მჟავასა და აცეტილენდიკარბონმჟავას აღდგენისას, რომლის $E_{1/2}$ -ის სიდიდე - 0,75ვ-ის ტოლია. ამ ტალღის სიმაღლე იზრდება, სანამ არ დაიწყება მალეინის მჟავას კონცენტრაციის შემცირება მისი ქარვის მჟავამდე აღდგენის გამო. ამ ტალღის სიმაღლე თანდათანობით კლებულობს და ბოლოს, ქარვის მჟავას პოლაროგრაფიული ინერტულობის გამო, ტალღა აღარ შეინიშნება. [12]-ში ნაჩვენებია, რომ pH-ის ინტერვალში 0,4-3,0 აცეტილენდიკარბონმჟავა წარმოქმნის პოლაროგრაფიულ ტალღებს, რომელთა $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია: - 0,56ვ(pH 0,5), -0,75ვ(pH 1,5), -0,91ვ(pH 2,0), -1,05ვ(pH 2,5) და -1,16ვ(pH 3,0) (ორ უკანასკნელ შემთხვევაში პოლაროგრაფიული ტალღები განლაგებულია ფონის განმუხტვის უბანთან ახლოს). pH-ის უფრო მაღალი მნიშვნელობების შემთხვევაში (9,5-მდე) აცეტილენდიკარბონმჟავას ტალღები აღარ წარმოიქმნება. ავტორებმა დაადგინეს, რომ აცეტილენდიკარბონმჟავა 3-ელექტრონიან პროცესში აღდგება. ჩატარებული იყო აგრეთვე აცეტილენდიკარბონმჟავას კულონომეტრული აღდგენა HCl-KCl-ის ბუფერულ ხსნარებში, რომლის პროდუქტიც აღმოჩნდა დიმეთილქარვის მჟავა. ავტორები თვლიან, რომ მოცემული პროცესის მექანიზმი ძალიან რთულია და შეიცავს რამდენიმე სტადიას. დასაწყისში ადგილი აქვს თავისუფალი რადიკალის $\text{HOOC} - \dot{\text{C}} = \text{CH} - \text{COOH}$ წარმოქმნას, რომელიც შემდეგ განიცდის დეკარბოქსილირებას, თავისუფალი რადიკალის $\text{HOOC} - \dot{\text{C}} = \text{CH}_2$ წარმოქმნით. ამ უკანასკნელის დიმერიზაცია გვაძლევს ფულგენის მჟავას





ფულგენის მჟავა აღდგება დიმეთილმალეინის მჟავამდე



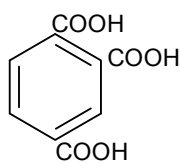
ხოლო ეს უკანასკნელი – დიმეთილქარვის მჟავამდე. უნდა აღინიშნოს, რომ [12]-ის ავტორთა მიერ შემოთავაზებული აცეტილენდიკარბონმჟავას აღდგენის ეს რთული მექანიზმი არ დასტურდება ამ მჟავას კატალიზური ჰიდრირების შესწავლის შედეგებით, რომელთა თანახმად აღდგენის პროდუქტებს წარმოადგენენ მალეინის ან ქარვის მჟავები.

ნაჯერი დიკარბონმჟავები. ნაჯერი კარბონმჟავები და, კერძოდ, დიკარბონმჟავები წყალში და ზოგიერთ უწყლო გამხსნელში წარმოქმნიან პოლაროგრაფიულ ტალღებს, რომლებიც წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს შეესაბამება [16]. ზოგიერთი მონაცემის თანახმად, მჟაუნმჟავა გარკვეულ პირობებში აღდგება გლიოქსილის ან გლიკოლის მჟავებამდე 83-93%-ნი გამოსავლით [17].

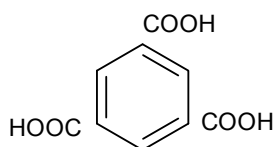
ბენზოლპოლიკარბონმჟავები. უნდა აღინიშნოს, რომ ლიტერატურაში არის მონაცემები მხოლოდ ტრიმელიტისა და პირომელიტის მჟავების წყალხსნარებში პოლაროგრაფიული ქცევის შესახებ [18-20]. ნაჩვენებია, რომ ტრიმელიტის მჟავა ბუფერულ ფონში, რომლის $\text{pH} < 4$, წარმოქმნის დიფუზიურ პოლაროგრაფიულ ტალღას, რომელიც $\text{pH} > 4$ პირობებში გადადის კინეტიკურ ტალღაში, რომლის ზღვრული დენი პრაქტიკულად არ არის დამოკიდებული ვერცხლისწყლის რეზერვუარის სიმაღლეზე. ამ დროს ტალღის სიმაღლე მკვეთრად ეცემა pH -ის გაზრდისას და ვარდება ნულამდე, როცა $\text{pH} > 5$. ბუფერულ ფონში 0,05N CaCl_2 -ის დამატება იწვევს $\text{pH} > 4$ უბანში ტალღის სიმაღლის შემცირებისას მეორე ტალღის წარმოქმნას. ეს ტალღა აღარ შეინიშნება, როცა $\text{pH} > 5,5$. ტრიმელიტის მჟავას დისოციაციის სამი კონსტანტას მნიშვნელობების გათვალისწინებით კეთდება დასკვნა, რომ $\text{pH} 4-5$ პირობებში წვეთის ელექტროდისადმი დიფუზიაში მონაწილეობს მჟავას სამივე ფორმა (ორი ანიონის ჩათვლით), მაგრამ ელექტროქიმიურ აღდგენას განიცდის მხოლოდ არადისოცირებული ფორმა.

ქვემოთ მოყვანილია ჩვენს მიერ შესწავლილი ბენზოლპოლიკარბონმჟავების
ფორმულები:

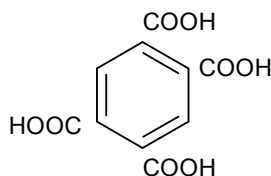
ტრიმელიტის მჟავა (1,2,4, - ბენზოლტრიკარბონმჟავა)



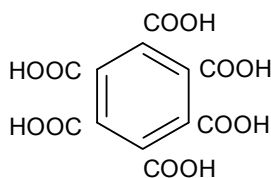
ტრიმეზინის მჟავა (1,3,5 - ბენზოლტრიკარბონმჟავა)



პირომელიტის მჟავა (1,2,4,5 - ბენზოლტეტრაკარბონმჟავა)



მელიტის მჟავა (ბენზოლჰექსაკარბონმჟავა)



I.1.2. სუსტი ერთფუძიანი მჟავები

ჰალოგენმმარმჟავები. ჰალოგენჩანაცვლებული მმარმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა პოლაროგრაფიულ პირობებში შესწავლილია ცნობილი ამერიკელი ელექტროქიმიკოსის ფელვინგისა და თანამშრომლების სამუშაოებში [21-24]. ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული მჟავების პოლაროგრაფიული აქტიურობა დამოკიდებულია მოლეკულაში ჩანაცვლებულ ჰალოგენტა ატომების რაოდენობასა და ბუნებაზე. ასე, მაგალითად, მონოქლორმმარმჟავა არ წარმოქმნის პოლაროგრაფიულ ტალღებს ნეიტრალურ ბუფერულ ხსნარებში pH-ის სიდიდეთა ინტერვალში 6,8-8,8 და პოტენციალთა უბანში 0,4 – -2,0ვ (ნაჯერი კალომელის

ელექტროდის მიმართ). დიქლორმმარმჟავა იმავე ხსნარებში წარმოქმნის ერთ კათოდურ ტალღას, რომლის $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები მოქცეულია -1,541 – -1,677 ვ ინტერვალში. ტრიქლორმმარმჟავა pH-ის სიდიდეთა ინტერვალში 6,8 – 10,4 წარმოქმნის ორ ტალღას, რომელთა $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია შესაბამისად -0,733 – -1,141 ვ-სა და -1,527 – -1,671 ვ-სა (როგორც ვხედავთ, დიქლორმმარმჟავას ტალღისა და ტრიქლორმმარმჟავას მეორე ტალღის $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები პრაქტიკულად ემთხვევა ერთმანეთს). უნდა აღინიშნოს, რომ ტრიქლორმმარმჟავას პირველი ტალღა შეიმჩნევა არა მარტო ნეიტრალურ და ტუტე ხსნარებში, არამედ მჟავა არეშიც (pH 3,98). ნაჩვენებია, რომ ყველა ტალღისათვის რეაქციაში მონაწილე ელექტრონთა რიცხვი დაახლოებით 2-ის ტოლია. ნახევარტალღის პოტენციალები არ ამჟღავნებენ დამოკიდებულებას pH-საგან. უნდა აღინიშნოს, რომ დიქლორმმარმჟავას ტალღისა და ტრიქლორმმარმჟავას ტალღების ზღვრულ დენებს პრაქტიკულად ტოლი მნიშვნელობები გააჩნია [21]. როგორც ნაჩვენებია [22]-ში, ტრიქლორმმარმჟავას პირველი ტალღის $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები მხოლოდ მჟავა ბუფერულ ხსნარებშია დამოკიდებული pH-ზე: ისინი სუსტად იცვლებიან pH 0,7-2,2 ინტერვალში და უფრო შესამჩნევად – pH 2,2-3,1 უბანში. მონობრომმმარმჟავა წარმოქმნის pH 0,5-11,8 ინტერვალში ერთ კარგად გამოხატულ ტალღას, რომლის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია -0,54 – -0,64 ვ-სა pH 0,5-2,4 ინტერვალში; pH-ის შემდგომი გაზრდისას $E_{1/2}$ -ის სიდიდე სწრაფად გადაიხრება უფრო უარყოფით მხარეს და pH 5,8-11,1 ინტერვალში უკვე სუსტად იცვლება: -1,20 – -1,33 ვ. დიბრომმმარმჟავა pH-ის უბანში 1,0 – 11,8 წარმოქმნის ორ კათოდურ ტალღას. პირველი ტალღის $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობა ტოლია -0,03 – -0,10 ვ-სა pH-ის ინტერვალში 1,1 – 1,9, ხოლო pH-ის შემდგომი გაზრდისას გადაიხრება უფრო უარყოფით მხარეს და pH 3,8 – 11,8 ინტერვალში ტოლია -0,24 – -0,46 ვ-სა. მეორე ტალღის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ძალიან ახლოსაა მონობრომმმარმჟავას ტალღის $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობებთან (-0,53 – -0,63 ვ pH-ის ინტერვალში 1,1 – 2,4 და -1,21 – -1,35 ვ pH 5,8-11,8 უბანში). ტრიბრომმმარმჟავა pH-ის სიდიდეთა ინტერვალში 3,7-7,7 წარმოქმნის სამ ტალღას. მესამე ტალღის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები შეესაბამება დიბრომმმარმჟავას მეორე ტალღისა და მონობრომმმარმჟავას ტალღის $E_{1/2}$ -ის

მნიშვნელობებს, ხოლო მეორე ტალღის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები - დიბრომმარმჟავას პირველი ტალღის ნახევართალღის პოტენციალთა მნიშვნელობებს. ტრიბრომმარმჟავას პირველი ტალღის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია -0,08ვ-სა pH 3,7-ის პირობებში და -0,20ვ-სა, როცა pH = 7,7. იოდმარმჟავა pH-ის ინტერვალში 0,9-11,8 წარმოქმნის ერთ კარგად გამოხატულ ტალღას, რომლის $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები ტოლია - 0,15 –

-0,20ვ-სა მჟავა ხსნარებში (pH 0,9-2,5) და -0,47 – -0,60ვ-სა ნეიტრალურ და ტუტე ხსნარებში (pH 6,7-11,8). ყველა აღწერილი ბრომმარმჟავებისა და იოდმარმჟავას ტალღების შესაბამისი რეაქციების ელექტრონთა რიცხვი (გათვლილი ილკოვიჩის განტოლების დახმარებით) 2-ის ტოლია [23,24]. ელვინგი და მისი თანაავტორები თვლიან, რომ ჰალოგენჩანაცვლებული მმარმჟავების პოლაროგრაფიული ტალღები შეესაბამება ამ მჟავების დეჰალოგენირების პროცესს, რომელიც პოლიჰალოგენჩანაცვლებული მმარმჟავების შემთხვევაში საფეხურებრივად ხორციელდება:

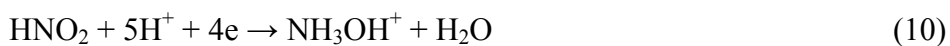


ერთადერთ გამონაკლისს წარმოადგენს მონოქლორმმარმჟავა, რომელიც, როგორც უკვე იყო აღნიშნული, არ წარმოქმნის პოლაროგრაფიულ ტალღას, რომელიც რეაქციას (9) შეესაბამება. პროცესების (7)-(9) ნახევართალღის პოტენციალების მნიშვნელობები, როგორც ზემოდ იყო აღნიშნული, არ არის (ან სუსტად არის) დამოკიდებული pH-ზე როგორც მჟავა, ასევე ნეიტრალურ და ტუტე არეებში. ეს გარემოება მეტყველებს იმაზე, რომ ელექტროქიმიური დეჰალოგენირების პროცესების სიჩქარის განმსაზღვრელ სტადიაში არ მონაწილეობენ წყალბადის იონები. [21]-ში გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ეს სტადია შეიცავს ჰალოგენის ატომის მოწყვეტას მჟავასაგან ან ანიონისაგან (მაგალითად: $XR^- + 2e \rightarrow R^{2-} + X^-$), რომელსაც თან მოსდევს კარბანიონის ურთიერთქმედება წყალბადის იონთან (ან წყალთან როგორც პროტონის დონორთან) შესაბამისი მჟავასა ან ანიონის (რეაქციის პროდუქტების) წარმოქმნით.

არის მონაცემები აგრეთვე ჰალოგენმმარმჟავების ელექტროქიმიური დეჰალოგენირების განხორციელებაზე მყარ ელექტროდებზე. ასე, მაგალითად, [9]-ში აღნიშნულია, რომ ტრიქლორმმარმჟავა აღდგება ტყვიის ელექტროდზე დიქლორმმარმჟავამდე 96%-ნი გამოსავლით.

მონოკარბონმჟავები. როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ნაჯერი კარბონმჟავები და მათ შორის მონოკარბონმჟავების ჰომოლოგიური რიგის ჩვენს მიერ შესწავლილი სამი პირველი წარმომადგენელი – ჭიანჭველმჟავა, მმარმჟავა და პროპიონის მჟავა წყალხსნარებში წარმოქმნიან მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღებს [16].

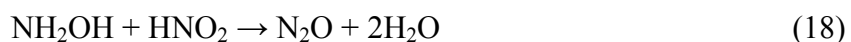
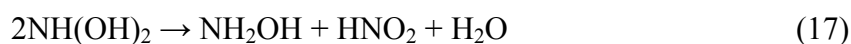
აზოტოვანი მჟავა. აღნიშნული მჟავას პოლაროგრაფიული ქცევა დეტალურად იყო შესწავლილი ი.მაშეკის მიერ [25-30]. უფრო ადრიან სამუშაოებში HNO_2 -ის აღდგენის პროცესი მან შეისწავლა არაბუფერულ [25] და ბუფერულ [26] მჟავა ხსნარებში, სადაც მჟავას კონცენტრაცია არ იყო მაინცდამაინც მაღალი. არაბუფერულ ხსნარებში პოლაროგრამებზე შეიმჩნეოდა ერთი ტალღა, რომელიც შეესაბამებოდა აზოტოვანი მჟავას ჰიდროქსილამონიუმის იონამდე აღდგენას. ბუფერულ ხსნარებში წარმოიქმნებოდა 4-ელექტრონიანი ტალღა, რომლის $E_{1/2}$ -ის სიდიდე -1,0ვ-ის ტოლი იყო. pH 4,2-დან დაწყებული, წარმოიქმნებოდა ახალი 2-ელექტრონიანი ტალღა, რომლის $E_{1/2} = -1,6\text{ვ}$ (ნორმ. კალომელის ელექტროდი). უფრო მაღალი pH-ის პირობებში აღნიშნული ტალღების გაერთიანების შედეგად წარმოიქმნებოდა ერთი ტალღა, რომლის სიმაღლე pH-ის შემდგომი გაზრდისას მცირდებოდა. მოგვიანებით მაშეკმა დეტალურად შეისწავლა არა მარტო აზოტოვანი მჟავას, არამედ აზოტ(III)-ის კიდევ ერთი ფორმის – ნიტროზონიუმის კათიონის პოლაროგრაფიული აღდგენის მექანიზმი და კინეტიკა H_2SO_4 -ის კონცენტრაციის ფართო დიაპაზონში: 0,1-18M (ანალოგიური კვლევები ჩატარებულია აგრეთვე მარილმჟავასა და ქლორის მჟავას ხსნარებში) [29,30]. ნაჩვენებია, რომ 0,1 M H_2SO_4 -ში აზოტოვანი მჟავა წარმოქმნის ერთ 4-ელექტრონიან ტალღას, რომელიც შემდეგ პროცესს შეესაბამება:



უფრო მაღალი მჟავიანობის პირობებში ჩნდება სამი ახალი ტალღა, რომელთა შესაბამის პროცესებს წარმოადგენს ნიტროზონიუმის კათიონის აღდგენის რეაქციები:



[31]-ში შესწავლილია აზოტოვანი მჟავას აღდგენა ვერცხლისწყლის ელექტროდზე H_2SO_4 -ით შემჟავებულ და NaH_2PO_4 -ით ბუფერირებულ Na_2SO_4 -ის ხსნარებში (pH 1,5-3,5) ქრონოპოტენციომეტრიის მეთოდით. ნაჩვენებია, რომ აზოტოვანი მჟავა მოცემულ პირობებში აღდგება შეუქცევად პროცესში, რომელიც ლიმიტირებულია დიფუზიით და ერთელექტრონიანი განმუხტვის სტადიით; დეპოლარიზატორს წარმოადგენს არა HNO_2 , არამედ სხვა ნაერთი, რომელიც HNO_2 -სა და H^+ -ის სწრაფი რეკომბინაციის შედეგად წარმოიქმნება. ამ მონაცემებისა და აგრეთვე აღდგენის პროდუქტების ქიმიური ანალიზის შედეგების საფუძველზე შემოთავაზებულია პროცესის შემდეგი მექანიზმი:



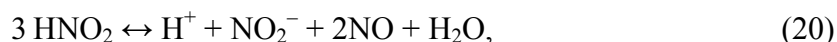
უნდა აღინიშნოს, რომ pH-ის სიდიდეების ინტერვალში 1,5-3,5 რეაქციის (14) განხორციელება ნაკლებად მოსალოდნელია. HNO_2 -ის pK_a -ს გათვალისწინებით (3,25 [32]), მჟავიანობის მოცემულ უბანში დეპოლარიზატორს უშუალოდ HNO_2 უნდა წარმოადგენდეს.

აზოტოვანი მჟავას აღდგენა მბრუნავ პლატინის დისკის ელექტროდზე 1-9M H_2SO_4 -ში შესწავლილია [33,34]-ში. დაფიქსირებულია HNO_2 -ის აღდგენის სამი ტალღა, რომლებიც, ავტორთა აზრით, შეესაბამება აღდგენას NO -ში, N_2O -ში და NH_3OH^+ -ში. [35]-ში შესწავლილია აზოტოვანი მჟავას აღდგენა 0,1M HClO_4 -ში მბრუნავ პლატინის ელექტროდზე. ოსცილოპოლაროგრამებზე შეიმჩნევა HNO_2 -ის აღდგენის კარგად გამოხატული კათოდური პიკი -0,22ვ-ზე (ნაჯერი კალომელის

ელექტროდი). ავტორებმა გამოიყენეს კვლევებში აგრეთვე დისკის ელექტროდისა და რგოლის მეთოდი. ანალიზურად იყო დადგენილი აღდგენის პროდუქტები – NH_4^+ , NH_3OH^+ , N_2 , N_2O , NO . ლევიჩის განტოლების გამოყენებით რეაქციაში მონაწილე ელექტრონების რიცხვი 3,83 (~ 4)-ის ტოლი აღმოჩნდა. ავტორთა აზრით, აზოტოვანი მჟავა ჰიდროქსილამონიუმის იონამდე აღდგება:



ხოლო ამ უკანასკნელის დისპროპორციონირება განაპირობებს N_2O -სა და NH_4^+ -ის გაჩენას. NO წარმოიქმნება HNO_2 -ის დისპროპორციონირების შედეგად:



ხოლო აზოტი – შემდეგი რეაქციის მიხედვით:



აზოტოვანი მჟავას აღდგენა პლატინის ჯგუფის მეტალების (Pt , Rh , Pd) ელექტროდებზე შესწავლილია [36]-ში (ელექტროლიტი – $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$). ავტორთა აზრით, HNO_2 -ის აღდგენა აღნიშნულ ელექტროდებზე ელექტროკატალიზურ პროცესს წარმოადგენს და ადსორბირებული წყალბადის მონაწილეობით ხორციელდება.

მოტანილი მასალიდან ჩანს, რომ აზოტოვანი მჟავას ელექტროქიმიური აღდგენის მექანიზმი საკმაოდ რთულია: აღდგენის პროდუქტებად აზოტის სხვადასხვა ჟანგვა-აღდგენითი მდგომარეობების ფორმები გვევლინება. ამიტომ აუცილებელია იმ სამუშაოების მიმოხილვა, სადაც შესწავლილი იყო აზოტოვანი მჟავასა და ნიტრიტ-იონის ელექტროაღდგენა პრეპარატული ელექტროლიზის პირობებში. ყველაზე დეტალურად აღნიშნული პროცესი შესწავლილია სამუშაოებში [37-41]. [37-39]-ში აზოტოვანი მჟავასა და ნიტრიტ-იონის ელექტროაღდგენა შესწავლილია $\text{pH } 3,35$ პირობებში Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Ga -ის მაკროელექტროდებზე. ნაჩვენებია, რომ ყველა შესწავლილ ელექტროდზე წარმოიქმნება ჰიდროქსილამინი და ამიაკი მაღალი ჯამური დენით გამოსავლით (ყველაზე მაღალი – Zn , Fe , Co , Cu , Ni , V -ის ელექტროდებზე). სამუშაოების [40,41] შედეგები მეტყველებენ იმაზე, რომ NaNO_2 -ის ნეიტრალურ და ტუტე ხსნარებში ნიტრიტ-იონის აღდგენისას Cu , Ti , Sn , Pb -სა და გრაფიტის ელექტროდებზე პროცესის ერთადერთ პროდუქტს ამონიუმის იონი წარმოადგენს; სპილენძის,

ტიტანის და გრაფიტის ელექტროდების შემთხვევაში NH_4^+ -იონთან ერთად წარმოიქმნება ჰიდროქსილამინი, ხოლო ვერცხლისწყლის კათოდზე ნიტრიტ-იონი არ აღდგება. მხოლოდ მჟავა ხსნარებში ($\text{pH} < 1$) შეიმჩნევა აზოტოვანი მჟავას აღდგენა Hg-ის ელექტროდზე ამონიუმის იონის 60%-ნი გამოსავლით. დანარჩენი კათოდების შემთხვევაში ხსნარის შემჟავება ($\text{pH} < 1$) იწვევს ამონიუმის იონის გამოსავლის შემცირებას.

დასკვნის სახით შეიძლება აღინიშნოს, რომ აზოტოვანი მჟავას ელექტროაღდგენის პროცესი ხასიათდება ელექტროდის მასალის ძლიერი გავლენით არა მარტო აღდგენის დროს წარმოქმნილი ნაერთების გამოსავალზე, არამედ აგრეთვე მათ ბუნებაზე. ერთნაირ კათოდებზე პროცესის შედეგები შესამჩნევად არის დამოკიდებული ექსპერიმენტის სხვა პირობებზე – პირველ რიგში, ელექტროლიტის მჟავიანობაზე და კათოდის პოტენციალზე.

მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების ელექტროქიმიური აღდგენა აღწერილია [42-46]-ში. [43]-ში შესწავლილია H_2MoO_4 -ის პოლაროგრაფიული აღდგენა 1-10M HCl-სა და H_2SO_4 -ში. ნაჩვენებია, რომ პოლაროგრამებზე შეიმჩნევა ერთი ტალღა, რომელიც შეესაბამება $\text{Mo}(6+)$ -ის აღდგენას $\text{Mo}(3+)$ -მდე. $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები მარილმჟავას ხსნარებში -0,08 – -0,3ვ-ის ტოლია, გოგირდმჟავას ხსნარებში – -0,3ვ-სა. [45]-ში შესწავლილია H_2MoO_4 -ის პოლაროგრაფიული აღდგენა 0,1M ღვინის მჟავაში ($\text{pH} 2,0$). აქ შეიმჩნევა 2 ტალღა, რომელთა $E_{1/2}$ ტოლია -0,22ვ-სა და -0,52ვ-სა. $\text{Mo}(6+)$ აღდგება ჯერ $\text{Mo}(5+)$ -მდე, ხოლო შემდეგ – $\text{Mo}(3+)$ -მდე. ნეიტრალურ და ტუტე ტარტრატულ ხსნარებში $\text{Mo}(6+)$ არ აღდგება. [42]-ში აღნიშნულია, რომ H_2WO_4 კონცენტრირებულ (12M) HCl-ში აღდგება ვერცხლისწყლის წვეთის ელექტროდზე $\text{W}(5+)$ -მდე და $\text{W}(3+)$ -მდე. 1-10M HCl-ში H_2WO_4 , როგორც [44]-შია აღნიშნული, ასევე $\text{W}(5+)$ -მდე და $\text{W}(3+)$ -მდე აღდგება. პირველი ტალღის $E_{1/2}$ ტოლია -0,3ვ-სა, ხოლო მეორე ტალღის $E_{1/2}$ – -1,25ვ-სა. [46]-ში აღწერილია H_2WO_4 -ის აღდგენა 4,6M HCl-ში (ნატრიუმის ტარტრატის დამატებით) ასევე ვერცხლისწყლის წვეთის ელექტროდზე. აქაც შეიმჩნევა ორი ტალღა, რომელთა $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია შესაბამისად -0,35ვ-სა და -0,68ვ-სა. $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები ამჟღავნებენ შესამჩნევ დამოკიდებულებას HCl-ის

კონცენტრაციისაგან: ამ უკანასკნელის შემცირებისას ისინი უფრო უარყოფით მხარეს გადაიხრებიან.

სუსტი ორგანული (და ზოგიერთი არაორგანული) მჟავების ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლასთან დაკავშირებული ლიტერატურული მასალის მიმოხილვის საფუძველზე შესაძლებელია გარკვეული დასკვნების გაკეთება. აღნიშნული ქცევა შესწავლილია, ძირითადად, პოლაროგრაფიულ პირობებში; ნაკლებია მონაცემები მჟავების აღდგენაზე სხვადასხვა მყარ ელექტროდებზე. თუ გავითვალისწინებთ იმ გარემოებას, რომ ელექტროდის მასალის ბუნებას უდიდესი როლი გააჩნია სხვადასხვა ორგანული და არაორგანული ნაერთების ელექტროქიმიური აღდგენის პროცესებში, დიდ ინტერესს იწვევს სუსტი მჟავების ელექტროქიმიური ქცევის კვლევა სწორედ სხვადასხვა მყარი ელექტროდის გამოყენებით: აქ უფრო მკვეთრად გამოჩნდება მეტალის სპეციფიკური ელექტროკატალიზური გავლენა აღდგენითი პროცესების მიმართულებაზე, მექანიზმზე, კინეტიკაზე. მთელ რიგ შემთხვევაში აღნიშნული პროცესების განხორციელება სხვადასხვა მყარ sp- და d-მეტალებზე იქნება დიდად განსხვავებული იმავე პროცესების ვერცხლისწყლის ელექტროდზე განხორციელებასთან შედარებით. ამიტომ საჭიროა კვლევებში სხვადასხვა მყარი მეტალებისაგან და შენადნობებისაგან დამზადებული ელექტროდების ფართო სპექტრის გამოყენება.

სუსტი ორგანული (და ჩვენთვის საინტერესო არაორგანული) მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა შესწავლილია, ძირითადად, წყალხსნარებში. ამიტომ ჩვენ დავისახეთ მიზნად შესაბამისი პროცესების კვლევა შერეულ გარემოშიც – წყლის ნარევეებში სხვადასხვა (პოლარულ და ნაკლებად პოლარულ, მაღალფუძიან და დაბალფუძიან) ორგანულ გამხსნელებთან ნარევეების შედგენილობის ფართო ინტერვალში სხვადასხვა გარემოს პირობებში მჟავების რეაქციის უნარიანობის დახასიათებისათვის.

არსებულ ლიტერატურულ მასალაში არ არის გამახვილებული ყურადღება ისეთ საკითხზე, როგორცაა მოცემული ჯგუფის ცალკეული მჟავების სტრუქტურულ თავისებურებათა მათ ელექტროქიმიურ ქცევაზე და ხსნარში არსებობის ფორმებზე გავლენის შედარებითი დახასიათება. ეს საკითხიც ჩვენი კვლევის ერთერთ ძირითად ობიექტს წარმოადგენს.

I.2. სუსტი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის თავისებურებები

როგორც უკვე აღინიშნა წინასიტყვაობაში, ჩვენი სამუშაოს ნაწილს წარმოადგენს სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის პროცესების თავისებურებათა თეორიული ანალიზი. ამის გარდა, კიდევ ერთი საკითხის – კინეტიკური დენების გათვალისწინების გარეშე სუსტი ორგანული ან არაორგანული მჟავების დისოციაციის კონსტანტების ვოლტამპერომეტრული მეთოდით განსაზღვრისა თუ შეფასების შესაძლებლობების ფარგლების დადგენის შესასწავლად საჭიროა ინფორმაცია ზოგიერთი სუსტი ერთფუძიანი მჟავების დისოციაციის თავისებურებებზე.

I.2.1. სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავები

როგორც ცნობილია, არსებობს განსხვავება სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული და არაორგანული მჟავების დისოციაციის პროცესებს შორის. მრავალფუძიანი არაორგანული მჟავების უმრავლესობისათვის არსებობს ემპირიული წესი, რომლის თანახმად მათი დისოციაციის თანმიმდევრობითი კონსტანტები ემორჩილებიან შეფარდებას: $1 : 10^{-5} : 10^{-10} \dots$; ე.ი., $pK_a' = pK_a'' + 5$;

$pK_a'' = pK_a''' + 5$ და ა.შ. [47,48]. აქედან გამომდინარე, ამ მჟავების ხსნარებში წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირება ხორციელდება პრაქტიკულად მთლიანად პირველი საფეხურის ხარჯზე. რაც შეეხება სუსტ მრავალფუძიან ორგანულ მჟავებს, აქ ზემოდ მოყვანილი ემპირიული შეფარდება სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის კონსტანტებს შორის, როგორც წესი, არ სრულდება: განსხვავება დისოციაციის მეზობელი საფეხურების კონსტანტებს შორის არ არის ისეთი მნიშვნელოვანი, როგორც არაორგანული მჟავების შემთხვევაში, რაც განაპირობებს წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებას ორი (ან მეტი) საფეხურის ხარჯზე. რა თქმა უნდა, დიდ ინტერესს იწვევს ყოველი საფეხურის წვლილის (წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაციაში – $[H^+]$ -ში) რაოდენობრივი შეფასება, რაზედაც იქნება გამახვილებული ყურადღება ჩვენს სამუშაოში.

[47]-ში მოყვანილია მჟავების კლასიფიკაცია მათი ძალის მიხედვით. სუსტ მჟავათა ჯგუფს მიეკუთვნება მჟავები, რომელთა დისოციაციის პირველი კონსტანტები $\sim 10^{-2}$ –ის ტოლია (ან 10^{-2} –ზე ნაკლებია). სწორედ ასეთ მჟავებს წარმოადგენს მოცემულ სამუშაოში შესწავლილი პრაქტიკულად ყველა მჟავა.

სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების განზავებულ ხსნარებში წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირების თავისებურებათა ანალიზისათვის საჭიროა მათი დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურების კონსტანტების მნიშვნელობათა ცოდნა. არსებობს ძალიან დიდი საცნობარო და სასწავლო ლიტერატურა, სადაც მოყვანილია მრავალი მჟავას დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები. უნდა აღინიშნოს, რომ ძალიან ხშირად სხვადასხვა წყაროებში მოყვანილი მონაცემები არა მარტო არ ემთხვევა ერთმანეთს, არამედ საკმაოდ შესამჩნევად განსხვავდება ერთმანეთისაგან. ამიტომ ჩვენს მიერ შერჩეულია შედარებით ახალი საცნობარო წყაროები, რომელთა მონაცემები უფრო სანდოა. აქ, პირველ რიგში, იგულისხმება CRC-ის ცნობარი ქიმიასა და ფიზიკაში [32], რომელიც 2001 წელსაა გამოშვებული და შეიცავს მრავალი ორგანული (მათ შორის მრავალფუძიანი) მჟავას დისოციაციის კონსტანტების ვრცელ ცხრილს. ასევე ვრცელ ინფორმაციას მოცემულ საკითხზე შეიცავს 1980

წელს გამოშვებული დ.დობოშის ცნობარი “ელექტროქიმიური კონსტანტები” [49]. ამ ორი საცნობარო წყაროდან არის, ძირითადად, აღებული ჩვენს გათვლებში გამოყენებული დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები (უპირატესობა ყველა შემთხვევაში [32]-ს ენიჭებოდა). იმ შემთხვევაში, როდესაც აღნიშნულ ცნობარებში არ მოიპოვებოდა მონაცემები ჩვენთვის საინტერესო მჟავების დისოციაციის კონსტანტებზე, გამოიყენებოდა სხვა საცნობარო ან სასწავლო ლიტერატურა [50-52].

ცხრილში 1 მოყვანილია ზოგიერთი სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავას დისოციაციის კონსტანტების მნიშვნელობები (pK_a -ს სახით).

ცხრილი 1

ზოგიერთი სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავას pK_a' -სა და pK_a'' -ის
მნიშვნელობები

მჟავა	pK_a'	pK_a''	წყარო	მჟავა	pK_a'	pK_a''	წყარო
ადიპინის	4,41	5,41	[32]	მეთილმალონის	3,07	5,76	[32]
აზელაინის	4,53	5,33	[32]	მეთილქარვის	4,13	5,64	[32]
ანილინ-3- კარბონმჟავა	3,07	4,79	[32]	მჟაუნმჟავა	1,25	3,81	[32]
ანილინ-4- კარბონმჟავა	2,50	4,87	[32]	2- ოქსოგლუტარის	2,47	4,68	[32]
ო-ანტრანილის	2,17	4,85	[32]	პიმელინის	4,71	5,58	[32]
ბენზილქარვის	4,11	5,64	[49]	სებაცინის	4,59	5,59	[32]
გლუტაკონის	3,77	5,08	[49]	ტარტრონის	2,42	4,54	[32]
გლუტარის	4,32	5,42	[32]	ტერეფტალის	3,54	4,34	[32]
დიპიკოლინის	2,16	4,76	[32]	ფენილამინო- მმარმჟავა	1,83	4,39	[32]
ვაშლის	3,40	5,11	[32]	ფენილქარვის	3,80	5,55	[49]
იზონიკოტინის	1,77	4,84	[32]	ფტალის	2,94	5,43	[32]
იზოფტალის	3,70	4,60	[32]	ფუმარის	3,02	4,38	[32]
იტაკონის	3,85	5,45	[32]	ქარვის	4,21	5,64	[32]
ტრანს-კარონის	3,82	5,32	[32]	ქინოლინის	2,43	4,78	[32]
მალონის	2,85	5,70	[32]	DL-ლვინის	3,03	4,37	[32]
მეზაკონის	3,09	4,75	[32]	L- ლვინის	2,98	4,34	[32]
მეთილენდიტოი- მმრის	3,31	4,34	[49]	მეზო-ლვინის	3,17	4,91	[32]

ცხრილში 2 მოყვანილია ზოგიერთი სამფუძიანი და უფრო მაღალი ფუძიანობის მქონე სუსტი ორგანული მჟავას დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები.

ცხრილი 2

ზოგიერთი მაღალი ფუძიანობის მქონე სუსტი ორგანული მჟავას
pK_a-ის მნიშვნელობები (18-25°C)

მჟავა	pK _a '	pK _a ''	pK _a '''	pK _a ^{IV}	pK _a ^V	pK _a ^{VI}	წყარო
2-ამინოადიპინის	2,14	4,21	9,77				[32]
L-ასპარაგინის	1,99	3,90	9,90				[32]
L-გლუტამინის	2,13	4,31	9,67				[32]
იზოლომონის	3,29	4,71	6,40				[32]
ლიმონის	3,13	4,76	6,40				[32]
მჟაუნმმარმჟავა	2,55	4,37	13,03				[32]
ფოლინის	3,10	4,80	10,40				[32]
DL-ცისტეინის	1,30	1,90	8,70				[32]
3'-ციტიდილის	0,80	4,28	6,00				[32]
ტრიმეზინის	3,12	3,89	4,69				[52]
ტრიმელიტის	2,52	3,84	5,20				[50,52]
L-არგინინჟარვის	1,62	2,70	4,26	9,58			[32]
ეტიდრონის	1,35	2,87	7,03	11,30			[32]
L-g- კარბოქსიგლუტამინის	1,70	3,20	4,75	9,90			[32]
L-ცისტინი	1,00	2,10	8,02	8,71			[32]
პირომელიტის	1,92	2,87	4,49	5,63			[50,52]
მელიტის	1,40	2,19	3,31	4,78	5,89	6,96	[51]

უნდა აღინიშნოს, რომ საცნობარო ლიტერატურაში მოყვანილია, ძირითადად, დისოციაციის თერმოდინამიკური კონსტანტების სიდიდეები (რომლებიც აქტიურობებთან და არა კონცენტრაციებთან არიან დაკავშირებული). ზოგიერთ შემთხვევაში მოცემულია დისოციაციის წარმოსახვითი კონსტანტების სიდიდეები; როგორც აღნიშნულია [51]-ში, ეს უკანასკნელნი განსაზღვრულია კონცენტრაციების ინტერვალში 0,001-0,1M. სუსტი ორგანული მჟავების დისოციაციის თავისებურებათა ანალიზისას, რომლის შედეგები აღწერილია მესამე თავში, ჩვენს მიერ გამოყვანილ განტოლებებში (რომლებიც გამოიყენება აღნიშნული ანალიზის პროცესში) ფიგურირებს დისოციაციის წარმოსახვითი კონსტანტები. ამავე დროს გათვლებში ჩვენ ვიყენებთ დისოციაციის კონსტანტების საცნობარო (ე.ი., ძირითადად, თერმოდინამიკურ) სიდიდეებს, რაც გარკვეულ ცდომილებასთან არის დაკავშირებული. გარკვევა იმისა, თუ რამდენად დიდია ეს ცდომილება, შეიძლება დებაი-ჰიუკელის თეორიის პოზიციებიდან [53-55].

სუსტი ელექტროლიტისათვის CA დამოკიდებულებას დისოციაციის თერმოდინამიკურ და წარმოსახვით კონსტანტებს შორის შემდეგი სახე გააჩნია:

$$K_{\text{თ}} = K_{\text{წ}} \frac{f_+ f_-}{f_{\text{CA}}} \quad (22)$$

სადაც f_+ , f_- და f_{CA} – შესაბამისად კათიონის, ანიონისა და არადისოცირებული მოლეკულის აქტიურობის კოეფიციენტებია. იმის გამო, რომ, დებაი-ჰიუკელის თეორიის თანახმად, განსხვავება აქტიურობასა და კონცენტრაციას შორის განპირობებულია მხოლოდ კულონური ურთიერთქმედებით, $f_{\text{CA}} = 1$. აქედან ვღებულობთ:

$$K_{\text{თ}} = K_{\text{წ}} f_+ f_- = K_{\text{წ}} f_{\pm}^2 \quad (23)$$

ან

$$\text{p}K_{\text{თ}} = \text{p}K_{\text{წ}} - 2\lg f_{\pm} \quad (24)$$

ხსნარის იონური ძალა ტოლია:

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (\alpha c + \alpha c) = \alpha c \quad (25)$$

სადაც α – დისოციაციის ხარისხია. საკმაოდ განზავებულ ხსნარებში, როდესაც მართებულია დებაი-ჰიუკელის თეორია, ამ უკანასკნელის ძირითადი განტოლება 1,1-ვალენტიანი ელექტროლიტებისათვის შემდეგ სახეს მიიღებს:

$$\lg f_{\pm} = -0,5 \sqrt{\alpha c} \quad (26)$$

აქედან ვღებულობთ დამოკიდებულებას დისოციაციის თერმოდინამიკურ და წარმოსახვით კონსტანტებს შორის სუსტი ელექტროლიტებისათვის:

$$pK_f = pK_{\infty} - \sqrt{\alpha c} \quad (27)$$

თავში III განტოლების (27) დახმარებით შეფასებული იქნება K_f -სა და K_{∞} -ს შორის არსებული განსხვავების სიდიდეები და ის ცდომილება, რომელიც ახასიათებს K_{∞} -ის მნიშვნელობების გამოყენებას K_f -სათვის გამოყვანილ განტოლებებში.

I.2.2. სუსტი ერთფუძიანი მჟავები

როგორც უკვე აღინიშნა, მოცემულ სამუშაოში შესწავლილია ზოგიერთი სუსტი ერთფუძიანი ორგანული და არაორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა. მიღებული ვოლტამპერომეტრული მონაცემები გამოყენებულია აღნიშნული მჟავების დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეების შეფასებისათვის და მათი შედარებისათვის საცნობარო მნიშვნელობებთან.

არსებობს სუსტი ორგანული და არაორგანული მჟავების დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრის ვოლტამპერომეტრული (მათ შორის პოლაროგრაფიული) მეთოდები, რომლებიც მრავალ ექსპერიმენტულ სამუშაოებშია გამოყენებული (ამ უკანასკნელთა ვრცელი მიმოხილვა წარმოდგენილია, მაგალითად, [11,20,56,57]-ში).

წარმოვიდგინოთ ელექტროქიმიურ უჯრედში მიმდინარე სუსტი ერთფუძიანი მჟავას დისოციაციის პროცესი, რომელშიც როგორც ხსნარის მოცულობაში, ასევე ელექტროდის ზედაპირის მახლობლად ადგილი აქვს შემდეგ მოძრავ წონასწორობას:



რომელიც ხასიათდება დისოციაციის კონსტანტით:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{k_d}{k_r}, \quad (29)$$

სადაც k_d და k_r წარმოადგენენ შესაბამისად დისოციაციის და რეკომბინაციის სიჩქარის კონსტანტებს. ხშირად ლიტერატურაში ხმარობენ აღნიშვნებს: $k_d = \rho$ და $k_r = \rho\sigma$, სადაც $\sigma = 1 / K_a$.

თუ რეაქციის (28) წონასწორობა გადაწეულია მარჯვნივ (ძლიერი მჟავა) და, ე.ი. , $[H^+] \gg [HA]$, ქიმიური რეაქცია (28) არ ახდენს რაიმე შესამჩნევ გავლენას წყალბადის იონთა განმუხტვის დენის სიმკვრივეზე i . თუ განმუხტვის რეაქციის სიჩქარე მაღალია, დენის სიმკვრივე პრაქტიკულად ემთხვევა წყალბადის იონთა ზღვრული დიფუზიური დენის სიმკვრივეს i_d . თუ კი, პირიქით, რეაქციის წონასწორობა გადაწეულია მარცხნივ (სუსტი მჟავა), უჯრედში გამავალი დენი პრაქტიკულად მთლიანად განისაზღვრება ქიმიური სტადიის (28) სიჩქარით, ანუ მჟავას დისოციაციის სიჩქარით. ამ უკანასკნელ შემთხვევაში დენის სიმკვრივე i წარმოადგენს ე.წ. კინეტიკური დენის სიმკვრივეს, რომელიც შესამჩნევად აღემატება იმ ზღვრული დიფუზიური დენის სიმკვრივეს i_d , რომელსაც ადგილი ექნებოდა ქიმიური რეაქციის გარეშე. მიღებულია მთელი რიგი განტოლება, რომელიც აკავშირებს კინეტიკური დენის სიმკვრივეს დისოციაციისა და რეკომბინაციის რეაქციების სიჩქარეებთან როგორც პოლაროგრაფიული მეთოდისათვის, ასევე მბრუნავი დისკის ელექტროდის მეთოდისათვის. განსაზღვრულია მთელი რიგი სუსტი ორგანული და არაორგანული მჟავების k_d -ის, k_r -სა და K_a -ს სიდიდეები ([11]-ში მოტანილია აღნიშნული პარამეტრების მნიშვნელობების ვრცელი სია).

მაშასადამე, წყალბადის იონთა განმუხტვის ზღვრული დენი სუსტი მჟავების ხსნარებში დიფუზიურ შემადგენელთან ერთად შეიცავს აგრეთვე კინეტიკურ შემადგენელს, რომელიც დაკავშირებულია ელექტროდის მიმდებარე რეაქციულ შრეში წონასწორობის დარღვევასთან და მჟავას მოლეკულათა დამატებითი დისოციაციის სიჩქარესთან. ეს შემადგენელი მით უფრო შესამჩნევია, რაც უფრო მცირეა მჟავას დისოციაციის კონსტანტა, და შეიძლება

გახდეს იმის მიზეზი, რომ გაზომილი ზღვრული დენი იქნება “სუფთა” დიფუზიური დენისაგან განსხვავებული. გასაგებია, რომ ამგვარი კინეტიკური ზღვრული დენის სიდიდის დახმარებით შეუძლებელია მჟავას ხსნარში არსებული წყალბადის იონთა კონცენტრაციის განსაზღვრა. მიუხედავად მოცემულ დარგში შესრულებული მრავალი კვლევისა, ლიტერატურაში არ არის გაშუქებული საკითხი იმაზე, თუ როგორაა დაკავშირებული წყალბადის იონთა განმუხტვის დენის კინეტიკური ხასიათი მოცემული სუსტი მჟავას ხსნარში მის დისოციაციის კონსტანტასთან: ამ უკანასკნელის სიდიდეთა რომელ ინტერვალში გაზომილი ზღვრული დენი შეესაბამება (ან კინეტიკური შემადგენლის გამო არ შეესაბამება) ხსნარში არსებულ წყალბადის იონთა კონცენტრაციას? იმ შემთხვევაში, თუ ზღვრული დენი პრაქტიკულად ზუსტად შეესაბამება აღნიშნულ კონცენტრაციას, შესაძლებელია ამ უკანასკნელის განსაზღვრა (მბრუნავი დისკის ელექტროდის შემთხვევაში) ლევიჩის ან უფრო ზუსტი გრეგორი-რიდიფორდის განტოლებების დახმარებით და შემდეგ – მჟავას დისოციაციის კონსტანტას მნიშვნელობის განსაზღვრა.

სხვადასხვა ვოლტამპერომეტრული მეთოდით ჩვენს მიერ განსაზღვრული ან შეფასებული მჟავების დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეების საცნობარო მნიშვნელობებთან შედარებისათვის საჭირო იყო ამ უკანასკნელთა ზუსტი ცოდნა. ამ შემთხვევაშიც მონაცემები ჩვენს მიერ შესწავლილი მჟავების K_a -ს სიდიდეებზე აღებულია [32,49]-დან. ცხრილში 3 მოყვანილია ეს სიდიდეები (pK_a -ს სახით).

ცხრილი 3

ზოგიერთი სუსტი ორგანული და არაორგანული მჟავების
 pK_a -ს მნიშვნელობები (18-25°C)

მჟავა	pK_a	წყარო	მჟავა	pK_a	წყარო
ქლორმმარმჟავა	2,87	[32]	მმარმჟავა	4,756	[32]
დიქლორმმარმჟავა	1,35	[32]	ჭიანჭველმჟავა	3,75	[32]

ტრიქლორმმარმჟავა	0,66	[32]	პროპიონის მჟავა	4,87	[32]
ბრომმმარმჟავა	2,90	[32]	აზოტოვანი მჟავა	3,25	[32]
იოდმმარმჟავა	3,18	[32]			

როგორც უკვე აღინიშნა, ჩვენს მიერ შესწავლილია კიდეც ორი სუსტი არაორგანული მჟავას – მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების ვოლტამპერომეტრია. სამწუხაროდ, [32]-სა და [49]-ში არ არის მოყვანილი ამ მჟავათა დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები, ხოლო სხვა წყაროებში [51,58-60] მოყვანილი სიდიდეები საგრძნობლად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. ასე, მაგალითად, H_2MO_4 – სათვის [58]-ში მოცემულია K_a' -სა და K_a'' -ის სიდიდეები, რომლებიც შესაბამისად ტოლია $2,9 \cdot 10^{-3}$ და $1,4 \cdot 10^{-4}$ -სა. [60]-ში მოყვანილი K_a' - ის მნიშვნელობა 10^{-2} –ის ტოლია, ხოლო [51]-ში მოცემული K_a'' -ის სიდიდე 10^{-6} –ის ტოლია. იმავე [51]-ში სისტემის $Mo-H_2O$ პურბეს დიაგრამის დანართში მოყვანილი მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ $K_a' = 2 \cdot 10^{-4}$, ხოლო $K_a'' = 10^{-6}$. H_2WO_4 – სათვის [58]-ში მოცემულია შემდეგი სიდიდეები: $K_a' = 6,3 \cdot 10^{-3}$; $K_a'' = 2 \cdot 10^{-4}$. იგივე მნიშვნელობები მოყვანილია [59]-ში, ხოლო [51]-ში სისტემის $W-H_2O$ პურბეს დიაგრამის დანართში არსებული მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ H_2WO_4 – ის სრული დისოციაციის კონსტანტა K_a (რომელიც ტოლია პირველი და მეორე კონსტანტების ნამრავლისა $K_a' K_a''$) უდრის $8,91 \cdot 10^{-15}$ -ს. აქედან გამომდინარეობს, რომ H_2WO_4 – ის დისოციაციის მეორე კონსტანტას K_a'' უნდა გააჩნდეს ბევრად უფრო ნაკლები მნიშვნელობა, ვიდრე [58,59]-ში მოყვანილი სიდიდეა.

H_2MO_4 – სა და H_2WO_4 – ის ელექტროქიმიური ქცევის ჩვენს მიერ განხორციელებული კვლევა ერთერთ მიზნად ისახავდა სწორედ მოცემული მჟავების დისოციაციის კონსტანტების სწორ შეფასებას ვოლტამპერომეტრული შედეგების გამოყენებით.

I.3. სამუშაოში გამოყენებული ორგანული გამხსნელების ძირითადი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, სუსტი ორგანული და არაორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა შესწავლილია ჩვენს მიერ არა მარტო წყალხსნარებში, არამედ ასევე შერეულ გარემოში (წყლის ნარევებში აცეტონთან, აცეტონიტრილთან, დიმეთილფორმამიდთან და პირიდინთან), სადაც აღნიშნული მჟავების ვოლტამპერომეტრია პრაქტიკულად არ არის შესწავლილი. ჩვენს მიერ გამოყენებული გამხსნელები შესამჩნევად განსხვავდება ერთმანეთისაგან თავისი თვისებებით (პოლარობით, ფუძიანობით, დიელექტრიკული თვისებებით და ა.შ.), რაც საშუალებას იძლევა რეაქციული გარემოს თვისებების ფართო ზღვრებში ცვლილებისა და, შესაბამისად, აღნიშნული პროცესების კინეტიკური კანონზომიერებების კვლევისა სხვადასხვა ფაქტორებთან ურთიერთკავშირში, რომლებიც განსაზღვრავენ გარემოს გავლენას მოცემული რეაქციების სიჩქარეზე.

ლიტერატურული მიმოხილვის ამ ნაწილში მოკლედ არის აღწერილი გამოყენებული ორგანული გამხსნელების ძირითადი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

აცეტონი. აცეტონი შედარებით იშვიათად გამოიყენება ელექტროქიმიურ კვლევათა პრაქტიკაში, რაც განპირობებულია მისი მიდრეკილებით პოლიმერიზაციისადმი, რომლის კატალიზს ახდენენ როგორც მჟავები, ასევე ფუძეები. მაგრამ სიფრთხილის გარკვეული ზომების მიღებისას მოცემულ გამხსნელში სავსებით შესაძლებელია ელექტროქიმიური გაზომვების ჩატარება, რადგანაც აცეტონი როგორც გარემო ამ უკანასკნელთათვის მთელი რიგი უპირატესობით ხასიათდება: იგი იმყოფება თხევად მდგომარეობაში მუშაობისათვის ხელსაყრელ ტემპერატურულ ინტერვალში ($-95^{\circ} - 56^{\circ}\text{C}$), აქვს 20,56 –ის ტოლი დიელექტრიკული მუდმივა (25°C) [61], არის მთელი რიგი ორგანული და არაორგანული ნივთიერებების კარგი გამხსნელი. აცეტონის მოლეკულები თხევად მდგომარეობაში შედარებით სუსტად არიან ასოცირებული. აცეტონის ავტოპროტოლიზის კონსტანტას (pK-ს სახით) გააჩნია ძალიან აპროტონული

გამხსნელებისათვის დამახასიათებელი სიდიდე: 32,5 [61]. აცეტონის ფუძიანობა არ არის მნიშვნელოვანი: დონორული რიცხვის (DN) სიდიდე 17-ის ტოლია [61,62]. აქცეპტორული რიცხვი AN 12,5-ის ტოლია [61,62].

ეთანოლი. ეთანოლი წარმოადგენს ტიპურ პროტონულ გამხსნელს, რომელიც მთელი რიგი თვისებებით წყალს ემსგავსება. იგი კარგად ხსნის ბევრ არაორგანულ და ორგანულ ნაერთს, ხშირად გამოიყენება გარემოს სახით ელექტროქიმიურ კვლევებში. მისი დიელექტრიკული მუდმივა 25 °C-ზე 24,35-ის ტოლია [61]. იგი იმყოფება თხევად მდგომარეობაში მუშაობისათვის ხელსაყრელ ტემპერატურულ ინტერვალში (-114 – 78 °C). წყალბადური ბმების განვითარებული სისტემის წყალობით ეთანოლი მაღალასოცირებულ სითხეს წარმოადგენს. ეთანოლის ავტოპროტოლიზის კონსტანტა pK_a ტოლია 18,8-19,5 [61]. მისი ფუძიანობა არ არის მაღალი: DN = 19-19,6 [61,62]. AN = 37,1-37,9 [61,62].

აცეტონიტრილი. აცეტონიტრილი ძალიან ფართოდ გამოიყენება როგორც გამხსნელი, რადგანაც იგი კარგად ხსნის მრავალ ორგანულ ნაერთს და არაორგანულ მარილს, გააჩნია საკმაოდ მაღალი გამტარობა (დიელექტრიკული შეღწევადობა 35,95-37-ის ტოლია [61-63]), მუშაობისათვის ხელსაყრელ ტემპერატურულ ინტერვალში (-45 – 82°C) იმყოფება თხევად მდგომარეობაში, კარგად სუფთავდება და არ იშლება შენახვისას. ტრუტონის კონსტანტას შედარებით მცირე სიდიდე მეტყველებს მოლეკულების სუსტ ასოციაციაზე თხევად მდგომარეობაში. აცეტონიტრილის ფუძიანობა მცირეა (s-ორბიტალის მაღალი წვლილის გამო აზოტის sp-ჰიბრიდულ მდგომარეობაში), რაზეც მეტყველებს დონორული რიცხვის DN მცირე სიდიდე – 14,1 [61,62]. როგორც ყველა დანარჩენ დიპოლარულ აპროტონულ გამხსნელებში, აცეტონიტრილშიც კათიონები ძლიერადაა სოლვატირებული, ხოლო ანიონები – მცირედ [64,65].

დიმეთილფორმამიდი. ეს გამხსნელი ძალიან ხშირად გამოიყენება ელექტროქიმიურ კვლევებში. მას გააჩნია საკმაოდ მაღალი დიელექტრიკული შეღწევადობა – 36,7 [61-63], იგი კარგად ხსნის მრავალ ორგანულ და არაორგანულ ნაერთს, იმყოფება თხევად მდგომარეობაში მუშაობისათვის ხელსაყრელ ტემპერატურულ ინტერვალში (-61 – 153°C), გააჩნია ორთქლის

დაბალი წნევა ოთახის ტემპერატურაზე. ტრუტონის კონსტანტას მაღალი მნიშვნელობა მეტყველებს დიმეთილფორმამიდის მოლეკულების ასოციაციის მაღალ დონეზე თხევად მდგომარეობაში (იგი განპირობებულია ძლიერი დიპოლ-დიპოლური ურთიერთქმედებით). ავტოპროტოლიზის კონსტანტა, [61]-ის მონაცემებით, ტოლია 29,4-31,6-სა (pK-ს სახით). დიმეთილფორმამიდს ახასიათებს საკმაოდ მაღალი ფუძიანობა, რაზეც მეტყველებს დონორული რიცხვის სიდიდე – 24-26,6 [61,62]. აქცეპტორული რიცხვი AN 16-ის ტოლია [61,62]. დიმეთილფორმამიდში – ტიპიურ დიპოლარულ აპროტონულ გამხსნელში კათიონები ძლიერადაა სოლვატირებული, ხოლო ანიონები – სუსტად [66,67].

პირიდინი. პირიდინი (პრაქტიკულად ერთადერთი არომატული გამხსნელი, რომელიც გამოსაყენებელია ელექტროქიმიურ კვლევებში) არის ძლიერი ლუისის ფუძე და ამიტომ (დაბალი დიელექტრიკული მუდმივას: 12-12,4 [61-63] მიუხედავად) კარგად ხსნის ბევრ არაორგანულ მარილს, წარმოქმნის რალიტონთა იონებთან ლუისის მჟავებს – ადიტიურ ნაერთებს. მას გააჩნია თხევადი მდგომარეობის ხელსაყრელი ინტერვალი (-41 – 115 °C) და შედარებით დაბალი ორთქლის წნევა ოთახის ტემპერატურაზე. ტრუტონის კონსტანტას ნორმალური მნიშვნელობა მეტყველებს პირიდინის მოლეკულების საკმაოდ სუსტ ასოციაციაზე თხევად მდგომარეობაში. პირიდინის მაღალი ფუძიანობა ხასიათდება დონორული რიცხვის ერთერთი ყველაზე მაღალი (სხვა გამხსნელთა შორის) სიდიდით: 33,1 [61,62]. აქცეპტორული რიცხვი AN საკმაოდ დაბალია: 14,2 [61,62]. როგორც ნაჩვენებია [68,69]-ში, პირიდინში კათიონების (განსაკუთრებით Li^+ -ის) სოლვატაცია საკმაოდ მაღალია, ხოლო ანიონთა სოლვატაცია – ძალიან დაბალი.

თავი II

კვლევის მეთოდика

სუსტი ორგანული და არაორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა ჩვენს სამუშაოში გამოკვლეულია მბრუნავი დისკის ელექტროდებზე ვოლტამპერომეტრიისა და სტაციონარულ ელექტროდებზე ქრონოვოლტამპერომეტრიის მეთოდების გამოყენებით.

ვოლტამპერომეტრული და ქრონოვოლტამპერომეტრული გაზომვები ხორციელდებოდა პოლაროგრაფის PA-2 (ჩეხეთი) დახმარებით (ქრონოვოლტამპერომეტრულ კვლევებში პოლარიზაციის სიჩქარე იცვლებოდა 5-500 მვ/წმ-ის ფარგლებში).

კვლევებში ვხმარობდით სტანდარტულ დანადგარს “მბრუნავი ელექტროდი”, რომელიც დამზადებულია რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის ა.ფრუმკინის სახელობის ელექტროქიმიის ინსტიტუტში. დისკის ელექტროდების სახით ვიყენებდით ტეფლონში ჩაპრესილ ლითონის ღეროებს. ელექტროქიმიური უჯრედი დამზადებულია “პირექსის” მინისაგან. მას გააჩნია “პერანგი” თერმოსტატირებისათვის და მოწყობილობა ინერტული აირის გამოყვანისათვის და შეყვანისათვის. ანოდური სივრცე იყო გამოტანილი უჯრედიდან და გაყოფილი კათოდური სივრცისაგან ფოროვანი მინის დიაფრაგმით. ანოდს წარმოადგენდა ვერცხლისწყალი, რომელიც იყო განლაგებული ანოდური სექციის ფსკერზე. შედარების ელექტროდის სახით გამოიყენებოდა წყლის ნაჯერი კალომელის ელექტროდი, რომელიც შეერთებული იყო უჯრედთან KCl-ის ნაჯერი ხსნარით შევსებული შუალედური ჭურჭლის დახმარებით (შერეულ გარემოში მუშაობის პირობებში წყალ-ორგანული ელექტროლიტის კონტაქტი KCl-ის წყალხსნართან ხორციელდებოდა ელექტროლიტური “გასადების” შლიფში); მოცემული ელექტროდის მიმართ არის მოყვანილი პოტენციალთა ყველა მნიშვნელობები ნახატებზე და ტექსტში.

გაზომვის წინ უჯრედში მყოფ ხსნარში ვატარებდით სუფთა ჰელიუმის ან არგონის ნაკადს (1-1,5 საათის განმავლობაში) გახსნილი ჟანგბადის გამომჟღავნებისათვის.

ექსპერიმენტის მეთოდის ერთერთ ყველაზე მნიშვნელოვან საკითხს წარმოადგენდა მყარი ელექტროდების ზედაპირის მომზადება გაზომვებისათვის. სამუშაოში გამოყენებულია დისკის ელექტროდები, რომლებიც იყო დამზადებული მაღალი სისუფთავის მქონე ინდივიდუალური ლითონებისაგან (Pt, Cu, Cd, Ta, Sn, Ni) და შენადნობებისაგან (ამალგამირებული სპილენძი და კადმიუმის შენადნობები Hg, Sn, Cu, In, Ni, Pb, Ag-თან). ჩამოთვლილი მეტალებიდან ბევრზე იყო ჩატარებული ორმაგი ელექტრული შრის სტრუქტურის კვლევები, რომელთა საფუძველზე შემოთავაზებულ იქნა გაზომვებისადმი მათი ზედაპირის მომზადების მეთოდები.

კადმიუმზე ორმაგი ელექტრული შრის აღნაგობა სხვადასხვა მარილების განზავებულ ხსნარებში დეტალურად იყო შესწავლილი სამუშაოებში [70-74]. ამ სამუშაოებში შემოთავაზებულია კადმიუმის ზედაპირის მომზადების მეთოდიკა. უნდა აღინიშნოს, რომ [72,74]-ში ნაჩვენებია ქიმიური პოლირების გამოყენების შესაძლებლობა (ადრე შემოთავაზებული ელექტროქიმიური პოლირების მაგივრად). ჩვენ ვიყენებდით ქიმიური პოლირების შემცველ მეთოდიკას: თავიდან ხორციელდებოდა ელექტროდის გაშლიფვა მინის ფხვნილით, შემდეგ H_2SO_4 -ით დამუშავება, შემდეგ პოლირება Cd^{2+} იონთა შემცველ HNO_3 -ის ხსნარში, ბიდესტილაციით რეცხვა და კათოდური პოლარიზაცია ფონის ხსნარში -1,2ვ-ზე 1-1,5 საათის განმავლობაში. პოლარიზაციის დროს დენის სიდიდე მცირდებოდა მიკროამპერის წილადებამდე, რაც მიუთითებდა ელექტროდის ზედაპირის მაღალ ხარისხზე.

კალას ელექტროდის მომზადების მეთოდიკა ([75]-ის მონაცემების თანახმად) შეიცავდა წმინდა პოლირებას, H_2SO_4 -ით დამუშავებას, კათოდურ პოლარიზაციას ფონის ხსნარში -1,1ვ-ზე.

სპილენძის ელექტროდის ზედაპირის მომზადება ხორციელდებოდა [76]-ში შემოთავაზებული მეთოდის გათვალისწინებით. იგი შეიცავდა წმინდა

პოლირებას, 35-40% HNO_3 -ით მოწამვლას, კათოდურ პოლარიზაციას ფონის ხსნარში -1,0ვ-ზე.

პლატინის, ნიკელისა და ტანტალის ელექტროდების გაზომვებისადმი მომზადების მეთოდოლოგია შეიცავდა წმინდა პოლირებას, მოწამვლას შესაბამისი ხსნარით (H_2SO_4 ან NaOH) და ხანგრძლივ კათოდურ პოლარიზაციას შემდეგ პოტენციალზე: -0,5ვ (Pt), -0,7ვ (Ni), -1,0ვ (Ta).

ამალგამირებული სპილენძის ელექტროდი გაზომვებისადმი შემდეგნაირად მზადდებოდა. სპილენძის ზედაპირი იწამლებოდა HNO_3 -ის ხსნარით და განიცდიდა ამალგამირებას სპეციალურად გაწმენდილი ვერცხლისწყლით. შემდეგ ხორციელდებოდა ხანგრძლივი კათოდური პოლარიზაცია -1,2ვ-ზე.

კადმიუმის შენადნობებისაგან დამზადებული ელექტროდების გაზომვებისადმი მომზადების მეთოდოლოგია შეიცავდა წმინდა პოლირებას და კათოდურ პოლარიზაციას -1,0 – -1,2ვ-ზე (შენადნობის ბუნებისაგან დამოკიდებულებით).

ყოველი ცალკეული ელექტროდისათვის პურბეს დიაგრამების გამოყენებით [51] ზუსტდებოდა სუფთა მეტალის ზედაპირის თერმოდინამიკური მდგრადობის ზონები pH-ის სხვადასხვა სიდიდეთა პირობებში. კადმიუმი pH-2-10 პირობებში მდგრადია ~ -0,8ვ-ზე უფრო კათოდურ პოტენციალებზე. კალას მდგრადობის ზონა შემოფარგლულია ხაზით: $E = -1,318 - 0,0591\text{pH} - 0,0148\lg P_{\text{SnH}_4}$; უფრო კათოდურ პოტენციალთა უბანში იწყება ჰიდრიდის SnH_4 წარმოქმნა. მდგრადობის ძალიან ფართო ზონა ახასიათებს ვერცხლისწყალს (იგი ანოდურ პოტენციალებსაც შეიცავს); ჰიდრიდის წარმოქმნა იწყება მხოლოდ -2,525ვ-ზე უფრო კათოდურ პოტენციალებზე. სპილენძი ასევე მდგრადია პოტენციალთა საკმაოდ ფართო ინტერვალში: -0,15ვ-ზე უფრო კათოდურ უბანში მჟავა და ნეიტრალურ ხსნარებში. ნიკელი pH-2-9 უბანში მდგრადია ~ -0,65ვ-ზე უფრო კათოდურ ზონაში. პლატინა თერმოდინამიკურად მდგრადია ძალიან ფართო უბანში, რომელიც ანოდურ ზონასაც მოიცავს. ტანტალი მდგრადია ხაზზე: $E =$

-0,944 – 0,0591pH უფრო უარყოფითი პოტენციალების უბანში; ნაკლებად უარყოფითი პოტენციალების ზონაში მისი ზედაპირი Ta_2O_5 -ით არის დაფარული.

მბრუნავი დისკის ელექტროდებზე ვოლტამპეროგრამების რეგისტრაცია ხორციელდებოდა ბრუნვის სიჩქარის 900-3000 ბრ/წთ ინტერვალში (სამუშაო სიჩქარე – 1000-1060ბრ/წთ). ბრუნვის სიჩქარე იზომებოდა საათის ტახომეტრით ТН 10-Р (სიზუსტე – $\pm 1\%$). გაზომვები, როგორც წესი, ტარდებოდა 20°C -ზე.

ვოლტამპერული დამოკიდებულებების რეგისტრაციისას განსაკუთრებული ყურადღება ექცეოდა გაზომვების შედეგების კვალიფიკაციას. ვოლტამპეროგრამების ერთ და იგივე პირობებში გადაღება მრავალჯერ ხორციელდებოდა და განიხილებოდა მხოლოდ იმ გაზომვების შედეგები, რომლებშიც განსხვავება არ აღემატებოდა 5-7%-ს (ზღვრული დენის სიდიდის მიხედვით).

სამუშაოში დიდი ყურადღება ექცეოდა გამოყენებული რეაქტივების სისუფთავეს. ძირითადი ფონის ელექტროლიტები – ლითიუმისა და ნატრიუმის პერქლორატები ორჯერ იყო გადმოკრისტალიზებული ბიდესტილატიდან (ამ უკანასკნელს ვლებულობდით დისტილატის მეორე გამოხდოთ KMnO_4 -ის ხსნარიდან). ამის შემდეგ მარილები ხურდებოდა $190-200^{\circ}\text{C}$ -ზე რამდენიმე დღის განმავლობაში. ფონის სხვა ელექტროლიტები – კალიუმის, ცეზიუმის, სტრონციუმის ქლორიდები, ამონიუმის სულფატი და ქლორიდი გამოიყენებოდა მაღალი სისუფთავის მქონე რეაქტივების სახით (“с.ч.” კვალიფიკაცია). კალიუმის ბრომიდი და იოდიდი გასუფთავებული იყო ასევე ორმაგი გადმოკრისტალებით ბიდესტილატიდან. სამუშაოში გამოიყენებოდა აგრეთვე ორჯერ გამოხდილი H_2SO_4 . შესწავლილი ორგანული მჟავების დიდი ნაწილი: მელიტის, პირომელიტის, ტრიმეზინის, მეზაკონის, იტაკონის, მალონის, გლუტარის, პროპიონის მჟავები, ქლორმმარმჟავა, დიქლორმმარმჟავა, ტრიქლორმმარმჟავა, იოდმმარმჟავა, ბრომმმარმჟავა, აცეტილენდიკარბონმჟავა გამოიყენებოდა საერთაშორისო ქიმიური კომპანიების “ოლდრიჩისა” და “ფლიუკას” წარმოების მაღალი სისუფთავის მქონე რეაქტივების სახით.

მჟაუნმჟავა, ქარვის მჟავა, ადიპინის მჟავა, მალეინის მჟავა, ფუმარის მჟავა, ლვინის მჟავა, ლიმონის მჟავა გადმოკრისტალიზებული იყო ბიდესტილატიდან ან გასუფთავებული ეთანოლიდან (იხ. ქვემოთ), ხოლო ძმარმჟავა და ჭიანჭველმჟავა გასუფთავებული იყო [63,77]-ში აღწერილი მეთოდიკების თანახმად. HNO_2 -ის, H_2MoO_4 -ის და H_2WO_4 -ის საბაზო 0,1M ხსნარების მისაღებად (საიდანაც აღნიშნული მჟავების შესაბამისი გაზომილი რაოდენობები შეგვეკონდა უჯრედში) გამოიყენებოდა NaNO_2 -ის, Na_2MoO_4 -ის, Na_2WO_4 -ისა და H_2SO_4 -ის საჭირო რაოდენობები (მარილები ორჯერ იყო გადმოკრისტალიზებული ბიდესტილატიდან).

ტარდებოდა აგრეთვე სამუშაოში გამოყენებული ორგანული გამხსნელების გაწმენდა და გაუწყლობა. პირიდინს, [63,77-79]-ში არსებული რეკომენდაციების თანახმად, ერთი კვირის განმავლობაში ვაყოვნებდით KOH -თან ერთად, რის შემდეგ იგი გამოიხდებოდა არგონის ნაკადში ვაკუუმში წინასწარ გახურებულ მოლეკულურ საცრებთან (0,5ნმ) ერთად. აცეტონიტრილის გაწმენდა ხორციელდებოდა [63,77]-ში აღწერილი მეთოდიკის თანახმად: მას 3-4 დღის განმავლობაში ვაყოვნებდით CaH_2 -თან ერთად, ხოლო ამის შემდეგ ტარდებოდა გამოხდა ისევ CaH_2 -ის თანაობისას. მიღებული გამხსნელი შემდეგ ისევ გამოიხდებოდა ვაკუუმში წინასწარ გახურებულ მოლეკულურ საცრებთან (0,3ნმ) ერთად. დიმეთილფორმამიდი, [63]-ის რეკომენდაციების თანახმად, ყოვნიდებოდა რამდენიმე დღის განმავლობაში ვაკუუმში გახურებულ მოლეკულურ საცრებთან (0,3ნმ) ერთად, რის შემდეგ გამოიხდებოდა ჰელიუმის ან არგონის ნაკადში უწყლო სპილენძის სულფატის თანაობისას. ეთანოლს ვადუღებდით წინასწარ გახურებულ CaO -თან ერთად (უკუ-მაცივრის გამოყენებით) 8-9 საათის განმავლობაში, ხოლო შემდეგ ვაწარმოებდით გამოხდას. ეს პროცედურა ორჯერ მეორდებოდა, რის შემდეგ მიღებულ გამხსნელს, [63]-ის რეკომენდაციების თანახმად, ვამუშავებდით მაგნიუმის ნახერხით და იოდით აბსოლუტური ალკოჰოლის მისაღებად. “განსაკუთრებით სუფთა” (“с.ч.”) კვალიფიკაციის მქონე აცეტონი გამოიხდებოდა ვაკუუმში გახურებულ საცრებთან (0,5ნმ) ერთად.

სამუშაოში შესწავლილი პროცესების კინეტიკის კვლევისას ისეთი პარამეტრების განსაზღვრასთან ერთად, როგორიცაა ზღვრული დიფუზიური დენი i_d და ნახევარტალღის პოტენციალი $E_{1/2}$, განისაზღვრებოდა ასევე რეაქციების სიჩქარის კონსტანტები k_0 და k_s . სიჩქარის კონსტანტა k_0 (რომელიც შეესაბამება გამოყენებული შედარების ელექტროდის მიმართ ნულოვან პოტენციალს) განისაზღვრებოდა ქრონოვოლტამპეროგრამების პარამეტრების დახმარებით [80]-ში მოყვანილი განტოლების გამოყენებით:

$$E_p = -1,14 \frac{RT}{\alpha n_a F} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{k_0}{D^{1/2}} - \frac{RT}{2\alpha n_a F} \ln \alpha n_a V, \quad (30)$$

სადაც E_p – პიკის პოტენციალია, ვ; D – დიფუზიის კოეფიციენტი, $\text{см}^2/\text{წმ}$; n_a – პოტენციალის განმსაზღვრელ სტადიაში მონაწილე ელექტრონების რიცხვი; V – პოლარიზაციის სიჩქარე, ვ/წმ. α -ის სიდიდეები მაცუდა-აიაბეს განტოლების დახმარებით განისაზღვრებოდა [80,81]:

$$E_{p/2} - E_p = 0,048/\alpha n_a \quad (31)$$

სიჩქარის წონასწორული კონსტანტას k_s -ის სიდიდეების გათვლა ტარდებოდა ი.გოხშტეინის განტოლების დახმარებით ასევე ქრონოვოლტამპეროგრამების პარამეტრების გამოყენებით [81]:

$$i_p = 0,227 n_a F c k_s \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT} (E_p - E^0)\right], \quad (32)$$

სადაც i_p – პიკის დენის სიმკვრივეა, ა/სმ²; c – მოცულობითი კონცენტრაცია, მოლ/სმ³; E^0 – წონასწორული პოტენციალი, ვ.

დიფუზიის კოეფიციენტების მნიშვნელობები განისაზღვრებოდა ლევიჩის განტოლებით:

$$i_d = 0,62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (33)$$

(სადაც ν – კინემატიკური სიბლანტეა, $\text{см}^2/\text{წმ}$; ω – ელექტროდის ბრუნვის სიჩქარე, რად/წმ) ან უფრო ზუსტი გრეგორი-რიდიფორდის განტოლებით [56]:

$$i_d = 0,62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} [1 + 0,3539(D/\nu)^{0,36}]^{-1} \quad (34)$$

განტოლებების (33) და (34) გამოყენებისათვის საჭირო წყლისა და სხვადასხვა ორგანული გამხსნელების ნარევების სიბლანტის სიდიდეები (და აგრეთვე ამ ნარევების სიმკვრივეების მნიშვნელობები, რომლებიც საჭიროა ν -ს სიდიდეთა

გათვლისათვის საცნობარო ლიტერატურაში ჩვეულებრივად მოყვანილ დინამიური სიბლანტის η -ის სიდიდეებიდან) აღებულია [51,64,82]-საგან.

გათვლებისათვის და მიღებულ შედეგებზე მსჯელობისათვის საჭირო სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების, ნულოვანი მუხტის პოტენციალების, დიფუზიის კოეფიციენტების მნიშვნელობები აღებულია [83]-დან.

თავი III

სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის კანონზომიერებები

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების თავისებურებას (მრავალფუძიან არაორგანულ მჟავებთან შედარებით) წარმოადგენს ის გარემოება, რომ მრავალ მათგანს გააჩნია დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურების კონსტანტების შედარებით ახლო მნიშვნელობები, რაც განაპირობებს დისოციაციის არა მარტო პირველი, არამედ ასევე მომდევნო საფეხურების მონაწილეობას ხსნარში წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში. ამგვარი მჟავების დისოციაციის კანონზომიერებები ჯერ არ გამხდარა სპეციალური სისტემატური კვლევის საგანი, თუმცა ამ კანონზომიერებათა ცოდნა აუცილებელია არა მარტო მოცემულ მჟავათა ელექტროქიმიური ქცევის კვლევისას, არამედ ასევე სხვადასხვა ქიმიურ და ბიოლოგიურ პროცესებში მათი მონაწილეობის შესწავლისას.

მოცემულ თავში წარმოდგენილია მასალა, რომელშიც ჩატარებულია დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურების კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი მრავალფუძიანი (ორ-, სამ- და მეტფუძიანი) ორგანული მჟავების დისოციაციის პროცესების თავისებურებათა (კერძოდ, მათ განზავებულ ხსნარებში წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირების) თეორიული ანალიზი.

III.1. სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის თავისებურებები

მოცემულ ნაწილში განხილულია ორივე საფეხურის დისოციაციის კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე (K_a' -სა და K_a'' -ის სიდიდეები მხოლოდ 1 ან 2 რიგით განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან) სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციისა და მათ განზავებულ (0,001-0,01M) ხსნარებში

წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირების კანონზომიერებები. შესაბამისი მჟავები (მათი დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები ცხრილში 1 არის მოყვანილი) დაყოფილია ორ ჯგუფად: პირველი ჯგუფის მჟავების შემთხვევაში დისოციაცია პირველ საფეხურზე არ არის სრული, ხოლო მეორე ჯგუფის მჟავების შემთხვევაში – პრაქტიკულად სრულია.

პირველი ჯგუფი. განვიხილოთ შემთხვევა, როდესაც, როგორც უკვე აღინიშნა, ორფუძიანი მჟავას დისოციაცია პირველ საფეხურზე არ არის სრული და მჟავას განზავებულ ხსნარში არსებული წყალბადის იონთა კონცენტრაცია განპირობებულია დისოციაციით ორივე საფეხურზე:



ავღნიშნოთ x -ად წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაციის $[\text{H}^+]$ -ის ის ნაწილი, რომელიც განპირობებულია დისოციაციის პირველ საფეხურზე, ხოლო y -ად – ნაწილი, რომელიც მეორე საფეხურთან არის დაკავშირებული. გასაგებია, რომ $x + y = [\text{H}^+]$. მაშინ $[\text{A}^{2-}] = y$; $[\text{HA}^-] = x - y$; $[\text{H}_2\text{A}] = C - x$ (C – მჟავას მოლური კონცენტრაციაა). აქედან მივიღებთ განტოლებებს დისოციაციის ორივე საფეხურის წარმოსახვითი კონსტანტებისათვის:

$$K_a' = \frac{[\text{H}^+](x - y)}{C - x} \quad (37)$$

$$K_a'' = \frac{[\text{H}^+]y}{x - y} \quad (38)$$

თუ გავითვალისწინებთ, რომ $y = [\text{H}^+] - x$, მივიღებთ:

$$K_a' = \frac{[\text{H}^+]\{2x - [\text{H}^+]\}}{C - x} \quad (39)$$

$$K_a'' = \frac{[\text{H}^+]\{[\text{H}^+] - x\}}{2x - [\text{H}^+]} \quad (40)$$

განტოლებები (37) – (40) შეიძლება აგრეთვე სხვა სახით წარმოვადგინოთ. ავღნიშნოთ დისოციაციის პირველი საფეხურით განპირობებული $[\text{H}^+]$ -ის წილი $m = x/[\text{H}^+]$ -ის სახით. ამ შემთხვევაში განტოლებები (39) და (40) შემდეგ სახეს მიიღებენ:

$$K_a' = \frac{[\text{H}^+]^2(2m - 1)}{C - m[\text{H}^+]} \quad (41)$$

$$K_a'' = \frac{[\text{H}^+](1 - m)}{2m - 1} \quad (42)$$

იმის გათვალისწინებით, რომ $x + y = [H^+]$, შეგვიძლია წარმოვადგინოთ განტოლებები (37) და (38) ისეთი ფორმით, რომელიც არ შეიცავს $[H^+]$ -ს და უშუალოდ უკავშირებს დისოციაციის კონსტანტებს x -სა და y -ს:

$$K_a' = \frac{x^2 - y^2}{C - x} \quad (43)$$

$$K_a'' = \frac{y(x + y)}{x - y} \quad (44)$$

განტოლებები (37) – (44) წარმოადგენენ ორივე საფეხურის დისოციაციის კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის პროცესების ამსახველ ძირითად გამოსახულებებს; ამავე დროს განტოლებები (38)-(44) წარმოადგენენ მოქმედ მასათა კანონის სახესხვაობებს. ყველა ეს განტოლება შეიძლება იყოს გამოყენებული აღნიშნული პროცესების თავისებურებათა აღწერისათვის, მაგრამ უფრო ხელსაყრელია ამ მიზნისათვის განტოლებების (43) და (44) გამოყენება.

რადგანაც K_a' -ის სიდიდეები, როგორც წესი, საგრძნობლად აღემატება K_a'' -ის მნიშვნელობებს (ცხრილი 1), გასაგებია, რომ წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირება მიმდინარეობს, ძირითადად, პირველი საფეხურის ხარჯზე. აქედან გამომდინარე, საინტერესოა ჩვენს მიერ შემოთავაზებული განტოლებების დახმარებით $[H^+]$ -ის სიდიდეში მეორე საფეხურის მიერ შეტანილი წვლილის y -ის რაოდენობრივი შეფასება. ამის საშუალებას განტოლება (38) გვაძლევს. წარმოვადგინოთ იგი შემდეგი სახით:

$$\frac{y}{x} = \frac{K_a''}{[H^+] + K_a''} \quad (45)$$

ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ სიდიდე y/x იქნება ძალიან მცირე, თუ შესრულდება პირობა: $[H^+] \gg K_a''$. მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ $[H^+]$ -სა და K_a'' -ის ერთი რიგის მნიშვნელობები ექნებათ, y -ის სიდიდე არ იქნება x -ის სიდიდეზე ბევრად ნაკლები და შესაბამისად, მეორე საფეხურის წვლილი წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში არ იქნება ძალიან მცირე.

ნახ.1-ზე ნაჩვენებია დამოკიდებულება $\lg y/x - \lg K_a'' [H^+]$ -ის სხვადასხვა სიდიდეების პირობებში, რომელიც გამოისახება შემდეგი განტოლებით (მჟავას კონცენტრაცია – 0,001M):

$$\lg y/x = \lg K_a'' - \lg \{[H^+] + K_a''\} \quad (46)$$

ნახატიდან ჩანს, რომ K_a'' -ის სიდიდეთა შემცირება იწვევს საკმაოდ სწრაფ კანონზომიერ ვარდნას y/x -ის მნიშვნელობებისა. როცა K_a'' -ის სიდიდეები ახლოსაა 10^{-4} -თან, y -ის სიდიდეები, როგორც წესი, ერთი რიგით ნაკლებია x -ის სიდიდეებთან შედარებით. აქედან გამომდინარე, დისოციაციის მეორე საფეხურს შეაქვს მცირე (პირველ საფეხურთან შედარებით), მაგრამ მაინც ანგარიშში მისაღები წვლილი $[H^+]$ -ის მნიშვნელობაში. K_a'' -ის სიდიდის შემდგომი შემცირების პირობებში (10^{-6} -მდე) y -ის სიდიდეები შეადგენენ x -ის სიდიდის უკვე მესამედ და მეათასედ ნაწილებს; გასაგებია, რომ ასეთ პირობებში მეორე საფეხურის წვლილი წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში უმნიშვნელოა.

როცა $K_a'' < 10^{-5}$, ნახ.1-ზე წარმოდგენილი დამოკიდებულება, განტოლების (46) შესაბამისად, წრფივია და გააჩნია ერთი ტოლი დახრის კუთხე (ამ შემთხვევაში $K_a'' \ll [H^+]$ და შეიძლება განტოლების (46) მარჯვენა ნაწილის მეორე წევრში K_a'' -ის უგულვებელყოფა).

განტოლებების (43) და (44) დახმარებით შესაძლებელია x -სა და y -ის მნიშვნელობათა რაოდენობრივი გათვლა K_a' -სა და K_a'' -ის საცნობარო სიდიდეთა გამოყენებით. როგორც იყო ნახსენები, y -ის სიდიდეები, როგორც წესი, საგრძნობლად ნაკლებია x -ის სიდიდეებთან შედარებით, რის გამო შეიძლება განტოლებაში (43) წევრის y^2 უგულვებელყოფა და მიღებული განტოლებიდან:

$$K_a' = \frac{x^2}{C - x} \quad (47)$$

x -ის მნიშვნელობის განსაზღვრა. შემდეგ განტოლებიდან (44) განისაზღვრება y -ის სიდიდე. ამ ოპერაციის ჩატარება შესაძლებელია, როცა სრულდება პირობა:

$x \geq 7y$ (მხედველობაში უნდა მივიღოთ ის გარემოება, რომ ჯამისა ან სხვაობის ერთერთი წევრის უგულვებელყოფა დასაშვებია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა

დანარჩენი წევრები ორმოცდაათჯერ ან მეტჯერ აღემატებიან უგულვებელყოფილ წევრს [84]).

იმ შემთხვევაში, როცა არ სრულდება პირობა $x \geq 7y$, შესაძლებელია განტოლებებისაგან (43) და (44) შემდგარი სისტემის თანდათანობითი მიახლოების მეთოდით ამოხსნა. x -ის სიდიდე განტოლების (47) დახმარებით განისაზღვრება, ხოლო შემდეგ განტოლების (44) დახმარებით განისაზღვრება y -ის მნიშვნელობა. სიდიდეს $k = x/y$ ვიყენებთ განტოლებიდან (43) y -ის სიდიდის განსაზღვრისათვის, ხოლო შემდეგ ამ სიდიდისა და $x = ky$ მნიშვნელობის განტოლებაში (44) ჩასმით ვღებულობთ K_a'' -ის სიდიდეს. k -ის მნიშვნელობის თანდათანობითი ცვლილებით განტოლების (44) გამოყენებით ვაღწევთ K_a'' -ის ზუსტი მნიშვნელობის მიღებას და x -სა და y -ის ზუსტი სიდიდეების განსაზღვრას.

x -სა და y -ის სიდიდეების დახმარებით შესაძლებელია აგრეთვე მონო- და დიანიონებისა და არადისოცირებული მჟავას კონცენტრაციების განსაზღვრა, თუ მივიღებთ მხედველობაში შემდეგ განტოლებებს:

$$[H_2A] = C - x = x^2/K_a' ; [HA^-] = x - y ; [A^{2-}] = y$$

რადგანაც x -სა და y -ის ჯამი $[H^+]$ -ის ტოლია, შესაძლებელია აგრეთვე მჟავას ხსნარის pH-ის სიდიდის გათვლა.

აღწერილი მასალა გვაძლევს უფლებას, რათა გავაკეთოთ დასკვნა იმაზე, რომ ჩვენს მიერ შემოთავაზებულია დისოციაციის ორივე საფეხურის კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის პროცესების პარამეტრების: წყალბადის იონთა კონცენტრაციის, ამ უკანასკნელის სიდიდეში ცალკეული საფეხურებით განპირობებული წვლილების, მონო- და დიანიონებისა და არადისოცირებული მჟავას კონცენტრაციების მნიშვნელობების განსაზღვრის ახალი თეორიული მეთოდი (უნდა აღინიშნოს, რომ x -სა და y -ის ექსპერიმენტული განსაზღვრა შეუძლებელია).

უნდა აღინიშნოს, რომ იმ შემთხვევაში, როცა y -ის სიდიდეები ძალიან დაბალია (K_a'' -ის მნიშვნელობები 10^{-5} -ზე ნაკლებია), განტოლებიდან (44) გამომდინარეობს, რომ

$$y \approx K_a'' \quad (48)$$

ნახ.2-ზე ნაჩვენებია x -ისა (მრუდი 1) და $[H_2A]$ -ის (მრუდი 2) დამოკიდებულება K_a' -საგან მჟავას მილიმოლური ხსნარისათვის. ნახატიდან ჩანს, რომ განხილულ მჟავათა დისოციაცია პირველ საფეხურზე პრაქტიკულად სრულია, როცა $K_a' \geq 10^{-2}$.

დამოკიდებულება $[HA^-]$ -სა და K_a' -ს შორის ძალიან ახლოსაა x -სა და K_a' -ს შორის არსებულ დამოკიდებულებასთან y -ის მცირე სიდიდეების გამო.

K_a' -ის გაზრდისას x -ის ცვლილების სიჩქარე შემდეგი წარმოებულით განისაზღვრება:

$$\frac{dx}{dK_a'} = \frac{(C - x)^2}{x(2C - x)} \quad (49)$$

ეს განტოლება გვიჩვენებს, რომ x -ის დაბალი სიდიდეების უბანში მისი ზრდა K_a' -ის გაზრდისას უფრო მნიშვნელოვანია, ვიდრე x -ის მაღალი სიდიდეების უბანში.

K_a' -ის გაზრდისას $[H_2A]$ -ის ცვლილების სიჩქარე შემდეგი განტოლებით გამოისახება:

$$\frac{d[H_2A]}{dK_a'} = - \frac{(C - x)^2}{x(2C - x)} \quad (50)$$

ზემოთ აღწერილი მეთოდი გამოყენებულია ჩვენს მიერ x -ის, y -ის, pH -ის, $[H_2A]$ -სა და $[HA^-]$ -ის სიდიდეთა გათვლისათვის ცხრილში 1 წარმოდგენილი სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავების მილიმოლურ ხსნარებში (ლაპარაკია იმ მჟავებზე, რომელთა დისოციაცია პირველ საფეხურზე არ არის სრული). მიღებული შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 4. ეს შედეგები ნათლად მეტყველებენ იმაზე, რომ ძირითადი წვლილი სუსტი ორფუძიანი ორგანული

მჟავების განზავებულ ხსნარებში წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში შეაქვს დისოციაციის პირველ საფეხურს, ხოლო მეორე საფეხურის წვლილი საკმაოდ მცირეა. ეს ფაქტები რაოდენობრივად ხასიათდება x -სა და $[H^+]$ -ის სიდიდეების სიახლოვით და y -ისა და K_a'' -ის მნიშვნელობათა სიახლოვით.

ცხრილი 4

ზოგიერთი სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის პარამეტრების მნიშვნელობები (მჟავას კონცენტრაცია – 0,001M)

მჟავა	x, M	y, M	pH	[H ₂ A],M	[HA ⁻], M
ადიპინის	1,78·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻⁶	3,74	8,22·10 ⁻⁴	1,74·10 ⁻⁴
აზელაინის	1,58·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻⁵	3,79	8,42·10 ⁻⁴	1,54·10 ⁻⁴
ანილინ-3-კარბონმჟავა	5,89·10 ⁻⁴	1,54·10 ⁻⁵	3,22	4,11·10 ⁻⁴	5,74·10 ⁻⁴
ანილინ-4-კარბონმჟავა	7,94·10 ⁻⁴	1,28·10 ⁻⁵	3,09	2,06·10 ⁻⁴	7,81·10 ⁻⁴
ო-ანტრანილის	8,91·10 ⁻⁴	1,38·10 ⁻⁵	3,04	1,09·10 ⁻⁴	8,77·10 ⁻⁴
ბენზილქარვის	2,42·10 ⁻⁴	2,25·10 ⁻⁶	3,61	7,58·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴
გლუტაკონის	3,36·10 ⁻⁴	7,95·10 ⁻⁶	3,46	6,64·10 ⁻⁴	3,28·10 ⁻⁴
გლუტარის	1,95·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻⁶	3,70	8,05·10 ⁻⁴	1,91·10 ⁻⁴
დიპიკოლინის	8,91·10 ⁻⁴	1,65·10 ⁻⁵	3,04	1,09·10 ⁻⁴	8,74·10 ⁻⁴
ვაშლის	4,68·10 ⁻⁴	7,41·10 ⁻⁶	3,329	5,32·10 ⁻⁴	4,61·10 ⁻⁴
იზოფტალის	3,55·10 ⁻⁴	2,23·10 ⁻⁵	3,42	6,45·10 ⁻⁴	3,33·10 ⁻⁴
იტაკონის	3,09·10 ⁻⁴	3,4·10 ⁻⁶	3,50	6,91·10 ⁻⁴	3,06·10 ⁻⁴
ტრანს-კარონის	3,19·10 ⁻⁴	4,66·10 ⁻⁶	3,49	6,81·10 ⁻⁴	3,14·10 ⁻⁴
მჟავა	x, M	y, M	pH	[H ₂ A],M	[HA ⁻], M
მალონის	6,76·10 ⁻⁴	1,95·10 ⁻⁶	3,169	3,24·10 ⁻⁴	6,74·10 ⁻⁴
მეზაკონის	5,89·10 ⁻⁴	1,65·10 ⁻⁵	3,22	4,11·10 ⁻⁴	5,72·10 ⁻⁴
მეთილენდიტიომმრის	4,97·10 ⁻⁴	3,87·10 ⁻⁵	3,27	5,03·10 ⁻⁴	4,58·10 ⁻⁴
მეთილმალონის	5,89·10 ⁻⁴	1,62·10 ⁻⁶	3,228	4,11·10 ⁻⁴	5,87·10 ⁻⁴

მეთილქარვის	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-6}$	3,62	$7,62 \cdot 10^{-4}$	$2,36 \cdot 10^{-4}$
2-ოქსოგლუტარის	$8,13 \cdot 10^{-4}$	$1,99 \cdot 10^{-5}$	3,08	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$7,93 \cdot 10^{-4}$
პიმელინის	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	3,88	$8,71 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
სებაცინის	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	3,82	$8,52 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$
ტარტრონის	$8,32 \cdot 10^{-4}$	$2,69 \cdot 10^{-5}$	3,07	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$8,05 \cdot 10^{-4}$
ტერეფტალის	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	3,35	$5,83 \cdot 10^{-4}$	$3,79 \cdot 10^{-4}$
ფენილქარვის	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-6}$	3,48	$6,72 \cdot 10^{-4}$	$3,25 \cdot 10^{-4}$
ფტალის	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	3,19	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$6,36 \cdot 10^{-4}$
ფუმარის	$6,16 \cdot 10^{-4}$	$3,71 \cdot 10^{-5}$	3,19	$3,84 \cdot 10^{-4}$	$5,79 \cdot 10^{-4}$
ქარვის	$2,19 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-6}$	3,656	$7,81 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-4}$
ქინოლინის	$8,13 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	3,08	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$7,97 \cdot 10^{-4}$
DL-ღვინის	$6,02 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	3,19	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$5,64 \cdot 10^{-4}$
L-ღვინის	$6,31 \cdot 10^{-4}$	$3,98 \cdot 10^{-5}$	3,18	$3,69 \cdot 10^{-4}$	$5,91 \cdot 10^{-4}$
მეზო-ღვინის	$5,49 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$	3,25	$4,51 \cdot 10^{-4}$	$5,37 \cdot 10^{-4}$

დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურების მონაწილეობა განხილული მჟავების განზავებულ ხსნარებში არსებული წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში დიდად არის დამოკიდებული არა მარტო ორივე საფეხურის დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეებზე, არამედ მათი შეფარდების მნიშვნელობებზე. განტოლებების (37) და (38) და აღნიშვნის: $n = K_a' / K_a''$ დახმარებით შეგვიძლია დავწეროთ (მჟავას მილიმოლური კონცენტრაციისათვის):

$$\frac{[H^+](x - y)}{0,001 - x} = \frac{n[H^+]y}{x - y} \quad (51)$$

აქედან ვღებულობთ:

$$x^2 + (n - 2)xy - 0,001ny + y^2 = 0 \quad (52)$$

შემოვიღოთ აღნიშვნა: $k = y/x$, რის შედეგად მივიღებთ:

$$[1 + (n - 2)k + k^2]x = 0,001nk \quad (53)$$

ამ განტოლების დახმარებით შესაძლებელია x -სა და n -ის სიდიდეებს შორის არსებული დამოკიდებულების რაოდენობრივი ანალიზი და აგრეთვე $[H^+]$ -სა და n -ს შორის დამოკიდებულების განხილვა (თუ გავითვალისწინებთ, რომ $[H^+] = (1 + k)x$). ნახ.3-ზე წარმოდგენილია დამოკიდებულება x -სა და n -ს შორის k -ს სხვადასხვა მნიშვნელობებისათვის. ნახატიდან ჩანს, რომ n -ის ზრდა იწვევს x -ის სიდიდეთა სწრაფ ზრდას და მათ მიახლოებას მალიმიტირებელ ზღვართან: 0,001M. $[H^+]$ -ის სიდიდე ასევე სწრაფად იზრდება n -ის გაზრდისას და აჭარბებს აღნიშნულ x -სადმი ზღვრულ მნიშვნელობას.

გარკვეულ ინტერესს იწვევს საკითხი იმაზე, თუ რა დამოკიდებულება არსებობს პირველი და მეორე საფეხურების დისოციაციის კონსტანტების შეფარდებასა და ამ საფეხურებთან დაკავშირებულ წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაციის ნაწილების შეფარდებას ($x/y = 1/k$) შორის. თუ გავითვალისწინებთ იმ გარემოებას, რომ y , როგორც წესი, საგრძნობლად ნაკლებია x -ზე, შეგვიძლია განტოლებაში (52) წევრების y^2 და $2xy$ უგულებელყოფა. ამის შემდეგ მივიღებთ განტოლებას, რომელიც უშუალოდ აკავშირებს x/y -სა და K_a'/K_a'' -ს (მჟავას მილიმოლური კონცენტრაციისათვის):

$$\frac{x}{y} = \frac{(0,001 - x)}{x} \cdot \frac{K_a'}{K_a''} \quad (54)$$

ეს დამოკიდებულება გრაფიკულად არის გამოსახული ნახ. 4-ზე. ნახატიდან ჩანს, რომ K_a'/K_a'' -ს ზრდით გამოწვეული x/y -ის სიდიდეების კანონზომიერ ზრდას განსხვავებული ხასიათი გააჩნია x -ის სხვადასხვა მნიშვნელობების პირობებში. როცა ეს მნიშვნელობები დაბალია, x -ის სიდიდე სწრაფად იზრდება K_a'/K_a'' -ს გაზრდისას, ხოლო x -ის მაღალი სიდიდეების პირობებში x/y -ის ზრდა შედარებით მცირეა. ამ საინტერესო ფაქტის ასახსნელად მივიღოთ მხედველობაში ის უკვე აღნიშნული ზემოდ გარემოება, რომ $[H_2A] = 0,001 - x$; $[HA^-] = x - y$; $[A^{2-}] = y$, და გადავწეროთ განტოლება (54) შემდეგი სახით:

$$\frac{x}{y} = \frac{[H_2A]}{[HA^-] + [A^{2-}]} \cdot \frac{K_a'}{K_a''} \quad (55)$$

ახ

$$\frac{x}{y} : \frac{K_a'}{K_a''} = \frac{[H_2A]}{[HA^-] + [A^{2-}]} \quad (56)$$

ნახ.5-ზე ნაჩვენებია დამოკიდებულება $x/y : K_a'/K_a''$ -სა და x -ს შორის. x -ის დაბალ სიდიდეებს შეესაბამება $[H_2A]$ -ს მაღალი მნიშვნელობები და მონო- და დიანოვნების ჯამის მცირე სიდიდეები. ეს განაპირობებს შეფარდების $x/y : K_a'/K_a''$ მაღალ სიდიდეებს (განტოლება (56)) და ნახ.4-ზე წარმოდგენილი წრფივი დამოკიდებულებების დახრის კუთხის მაღალ მნიშვნელობებს. x -ის ზრდა იწვევს $[H_2A]$ -ს სიდიდის შემცირებას და ჯამის $\{[HA^-] + [A^{2-}]\}$ ზრდას, რასაც შეესაბამება შეფარდების $x/y : K_a'/K_a''$ და დამოკიდებულების $x/y - K_a'/K_a''$ დახრის კუთხის ვარდნა. როცა $x = 5 \cdot 10^{-4}M$, x/y -სა და K_a'/K_a'' -ს სიდიდეები ერთმანეთის ტოლია.

აქვე შეგვიძლია განხილული მჟავების დისოციაციის პარამეტრებს შორის არსებული კავშირების ამსახველი კიდევ რამდენიმე დამოკიდებულება ავსახოთ:

$$x = [HA^-] + [A^{2-}] \quad (57)$$

$$[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] \quad (58)$$

$$y = C - [H_2A] - [HA^-] \quad (59)$$

აქედან გამომდინარე, დისოციაციის პირველი და მეორე კონსტანტების გამოსახვა შემდეგნაირად შეიძლება;

$$K_a' = \frac{[HA^-]^2 + 2[HA^-][A^{2-}]}{[H_2A]} \quad (60)$$

$$K_a'' = \frac{2[A^{2-}]^2 + [A^{2-}][HA^-]}{[HA^-]} \quad (61)$$

სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი ორფუძიანი მჟავების დისოციაციის პროცესების

თავისებურებათა ანალიზი შესაძლებელია აგრეთვე განტოლებების (41) და (42) დახმარებით - $[H^+]$ -ის სიდიდეში ცალკეული საფეხურების წილების m -სა და n -ის გამოყენებით ($m + n = 1$). ეს ანალიზი ჩატარებულია მჟავას მილიმოლური ხსნარის მაგალითზე. შერჩეულია $[H^+]$ -ის სიდიდეთა ინტერვალი $(3 \div 10) \cdot 10^{-4}M$ და m -ის სიდიდეთა ინტერვალი $m \geq 0,6$ ($K_a' > K_a''$ პირობის გათვალისწინებით). აღმოჩნდა, რომ $m = 0,6$ შემთხვევაში განტოლების (41) დახმარებით გათვლილი K_a' -ის სიდიდეები $[H^+]$ -ის მნიშვნელობათა მთელ ინტერვალში ნაკლებია K_a'' -ის სიდიდეებზე (განტოლება (42)). $m = 0,7$ -სა და $[H^+] > 9 \cdot 10^{-4}M$ -ის შემთხვევაში K_a' -ის მნიშვნელობები უკვე აღემატება K_a'' -ის სიდიდეებს. $m = 0,8$ შემთხვევაში K_a' -ის სიდიდეები მეტია K_a'' -ზე უკვე $[H^+] > 4 \cdot 10^{-4}M$ -ის შემთხვევაში, ხოლო როცა $m = 0,9$, ეს შეინიშნება $[H^+]$ -ის სიდიდეთა მთელ ინტერვალში. მაშასადამე, 0,6-სა და 0,7-ის ტოლ m -ის სიდიდეებს არ გააჩნია რეალური აზრი. ყველაზე სავარაუდოა მნიშვნელობები $m \geq 0,8$, რაც შეესაბამება ცხრილის 4 მონაცემებს (აქ m -ის სიდიდეები 0,916-0,997 ფარგლებშია მოქცეული).

ინტერესს იწვევს აგრეთვე განხილული მჟავების განზავებული ხსნარების კონცენტრაციის გარკვეულ ინტერვალში (მაგალითად 0,001-0,01M) მათი დისოციაციის პროცესების პარამეტრების კონცენტრაციული დამოკიდებულება. ამ საკითხის რაოდენობრივი ანალიზი შესაძლებელია ჩვენს მიერ შემოთავაზებული განტოლებების (44) და (47) გამოყენებით.

წარმოვიდგინოთ განტოლება (47) შემდეგი სახით:

$$C = \frac{1}{K_a'} x^2 + x \quad (62)$$

ამ განტოლებიდან მირებული dx/dC წარმოებული ტოლია:

$$\frac{dx}{dC} = \frac{K_a'}{2x + K_a'} \quad (63)$$

როგორც განტოლებიდან (63) გამომდინარეობს, წარმოებული ყველა შემთხვევაში ერთზე ნაკლებია და დამოკიდებულება $x - C$ x -ის გაზრდისას გადაიხრება წრფივი ფორმისაგან.

თუ განტოლებას (44) ამოვხსნით x -ის მიმართ და მიღებულ გამოსახულებას:

$$x = \frac{y(K_a'' + y)}{K_a'' - y} \quad (64)$$

ჩავსვამთ განტოლებაში (62), მივიღებთ y -სა და C -ს შორის არსებულ დამოკიდებულებას:

$$C = \frac{y^2(K_a'' + y)^2}{K_a'(K_a'' - y)^2} + \frac{y(K_a'' + y)}{K_a'' - y} \quad (65)$$

აქედან ვღებულობთ გამოსახულებას dy/dC წარმოებულისათვის:

$$\frac{dy}{dC} = \frac{K_a'(K_a'' - y)^2}{(2x + K_a')\{K_a''(K_a'' + 2y) - y^2\}} \quad (66)$$

იმის გამო, რომ, განტოლების (48) თანახმად, $y \approx K_a''$, სხვაობის $K_a'' - y$ და, მით უმეტეს, მის კვადრატს ძალიან მცირე მნიშვნელობები უნდა გააჩნდეს. ეს ნიშნავს, რომ y -ის ზრდა მჟავას კონცენტრაციის გაზრდისას ძალიან სუსტი უნდა იყოს.

ადრე უკვე გამოყენებული გამოსახულებების:

$$[H_2A] = C - x ; [HA^-] = x - y$$

დახმარებით შესაძლებელია აგრეთვე $[H_2A]$ -სა და $[HA^-]$ -ს მჟავას კონცენტრაციისაგან დამოკიდებულებების ხასიათზე მსჯელობა.

y -ის სიდიდეების x -თან შედარებით სიმცირის გამო $[HA^-]$ -ს მნიშვნელობები ახლოსაა x -ის მნიშვნელობებთან და, მაშასადამე, იცვლება C -ს გაზრდისას ისევე, როგორც x . ამიტომ C -ს გაზრდისას $[HA^-]$ -ის ზრდის სიჩქარე შეიძლება აისახოს განტოლების (63) ანალოგიური გამოსახულებით:

$$\frac{d[HA^-]}{dC} = \frac{K_a'}{2x + K_a'} \quad (67)$$

$d[H_2A]/dC$ წარმოებულის განსაზღვრა შემდეგი გზით შეიძლება. განტოლებიდან (62) და გამოსახულებიდან $[H_2A] = C - x$ ვღებულობთ:

$$[H_2A] = x^2 / K_a'$$

აქედან ვღებულობთ:

$$\frac{d[H_2A]}{dx} = \frac{2x}{K_a'} \quad (68)$$

და

$$\frac{d[H_2A]}{dC} = \frac{d[H_2A]}{dx} \cdot \frac{dx}{dC} = \frac{2x}{2x + K_a'} \quad (69)$$

განტოლების (69) მიღება კიდევ ერთი გზით შეიძლება. განტოლებებიდან $[H_2A] = C - x$ და $[H_2A] = x^2 / K_a'$ ვღებულობთ:

$$C = [H_2A] + \sqrt{K_a' [H_2A]}, \quad (70)$$

ხოლო განტოლებიდან (70) – განტოლებას (69).

განტოლებებს (67) და (69) ერთნაირი მნიშვნელები გააჩნია, მაგრამ განტოლების (67) მრიცხველი არ იცვლება C-ს გაზრდისას, მაშინ როცა განტოლების (69) მრიცხველი (2x) იზრდება C-ს გაზრდისას. აქედან გამომდინარე, მჟავას კონცენტრაციის ზრდით განპირობებული $[H_2A]$ მნიშვნელობის გაზრდა უნდა აღემატებოდეს $[HA^-]$ -ის ზრდას.

ნახ. 6-8-ზე წარმოდგენილია ჩვენს მიერ შესწავლილი სამი მჟავას – ფუმარის, მეზაკონისა და იტაკონის მჟავების დისოციაციის პარამეტრების – x-ის, y-ის, $[H_2A]$ -სა და $[HA^-]$ -ის ცვლილების სურათი მჟავას კონცენტრაციის გაზრდისას ინტერვალში 0,001-0,01M. ნახატებიდან ჩანს, რომ განტოლებებიდან (63), (66), (67) და (69) გამომდინარე დასკვნები სწორად აღწერენ მოცემული დამოკიდებულებების ხასიათს.

მეორე ჯგუფი. როგორც უკვე აღინიშნა, ამ ჯგუფში შედიან სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავები, რომლებსაც K_a' -ის შედარებით მაღალი ($\geq 10^{-2}$) მნიშვნელობა გააჩნია, რის გამო დისოციაცია პირველ საფეხურზე პრაქტიკულად სრულია (ნახ. 2). ამ შემთხვევაში, განტოლებების (35) და (36) თანახმად, შეგვიძლია დავწეროთ:

$$[HA^-] = 2C - [H^+]; [A^{2-}] = [H^+] - C$$

მაშინ დისოციაციის მეორე საფეხურის კონსტანტა ტოლია:

$$K_a'' = \frac{[H^+]\{[H^+] - C\}}{2C - [H^+]} \quad (71)$$

იმის გათვალისწინებით, რომ დისოციაცია პირველ საფეხურზე სრულია, შეგვიძლია დავწეროთ:

$$[H^+] = C + x, \quad (72)$$

სადაც x წარმოადგენს დისოციაციის მეორე საფეხურით განპირობებულ $[H^+]$ -ის ნაწილს. აქედან გამომდინარე, შეგვიძლია გამოვსახოთ განტოლება (71) შემდეგნაირად:

$$K_a'' = \frac{x(C + x)}{C - x} \quad (73)$$

ეს განტოლება გვაძლევს საშუალებას გავთვალოთ (K_a'' -ის საცნობარო სიდიდეების დახმარებით) x -ის სიდიდეები მოცემული კონცენტრაციებისათვის და შემდეგ $[H^+]$ -ის მნიშვნელობები განტოლებიდან (72), ხოლო, თუ $[H^+]$ -ის სიდიდე ცნობილია, ჯერ x -სა და შემდეგ K_a'' -ის სიდიდეთა გათვლა.

ცხრილში 5 წარმოდგენილია მეორე ჯგუფის სამი წარმომადგენლის – მჟაუნმჟავას, იზონიკოტინისა და ფენილამინომმარმჟავას დისოციაციის პარამეტრების – x -სა და $[H^+]$ -ის ჩვენს მიერ გათვლილი მნიშვნელობები მჟავების მილიმოლური ხსნარებისათვის (pK_a' -ის სიდიდეები, ცხრილის 1 თანახმად, მოქცეულია 1,25-1,83 ინტერვალში).

ცხრილი 5

მეორე ჯგუფის მჟავების დისოციაციის პარამეტრების
სიდიდეები (მჟავას კონცენტრაცია – 0,001M)

მჟავა	x, M	$[H^+], M$
იზონიკოტინის	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
მჟაუნმჟავა	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$
ფენილამინომმარმჟავა	$3,78 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$

განტოლებიდან (73) მიღებული dx/dC წარმოებული ტოლია:

$$\frac{dx}{dC} = \frac{(K_a'' - x)^2}{(K_a'')^2 + x(2K_a'' - x)} \quad (74)$$

ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ მჟავას კონცენტრაციის ზრდით გამოწვეული x -ის სიდიდის ზრდის სიჩქარე ძალიან დაბალი უნდა იყოს (თუ მხედველობაში მივიღებთ იმ გარემოებას, რომ K_a'' -სა და განზავებულ ხსნარებში x -ის სიდიდეებს 10^{-4} რიგის მნიშვნელობები გააჩნია). ამავე დროს $[H^+]$ -ის სიდიდე მჟავას კონცენტრაციის გაზრდისას საკმაოდ სწრაფად გაიზრდება.

III.2. სუსტი სამ- და მეტფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის თავისებურებები

ისევე, როგორც მოცემული თავის პირველ ნაწილში, განხილული იქნება სამფუძიანი (ან მეტი ფუძიანობის მექონე) სუსტი ორგანული მჟავების ორი ჯგუფის დისოციაციის პროცესები: არასრული და სრული დისოციაციით პირველ საფეხურზე.

პირველი ჯგუფი: განვიხილოთ შემთხვევა, როცა სუსტი სამფუძიანი მჟავას დისოციაცია პირველ საფეხურზე არ არის სრული და მჟავას განზავებულ ხსნარში არსებული წყალბადის იონთა კონცენტრაცია განპირობებულია დისოციაციის სამივე საფეხურით:



მივიღოთ, რომ წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაციის ის ნაწილი, რომელიც განპირობებულია რეაქციით (75), x -ის ტოლია, რეაქციით (76) – y -ის, ხოლო რეაქციით (77) – z -ის ტოლი. მაშინ $[A^{3-}] = z$; $[HA^{2-}] = y - z$; $[H_2A^-] = x - y$; $[H_3A] = C - x$. აქედან მივიღებთ:

$$K_a' = \frac{[H^+](x - y)}{[H_3A]} \quad (78)$$

$$K_a'' = \frac{[H^+](y - z)}{[H_2A^-]} \quad (79)$$

$$C - x$$

$$x - y$$

$$K_a''' = \frac{[H^+]z}{y - z} \quad (80)$$

ამის გარდა, ადგილი აქვს შემდეგ დამოკიდებულებებს;

$$x = [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}] \quad (81) \quad y = [HA^{2-}] + [A^{3-}] \quad (82)$$

$$[H^+] = [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] \quad (83)$$

დისოციაციის პირველი საფეხურის წილი $m = x/[H^+]$, მეორე საფეხურის წილი $p = y/[H^+]$, ხოლო მესამე საფეხურის წილი $s = z/[H^+]$. გასაგებია, რომ $m + p + s = 1$. იმის გათვალისწინებით, რომ $s = 1 - m - p$, მივიღებთ:

$$K_a' = \frac{[H^+]^2(m - p)}{C - m[H^+]} \quad (84)$$

$$K_a'' = \frac{[H^+](m + 2p - 1)}{m - p} \quad (85)$$

$$K_a''' = \frac{[H^+](1 - m - p)}{m + 2p - 1} \quad (86)$$

განტოლებები სამივე კონსტანტასათვის შეგვიძლია მივიღოთ ასევე ისეთი გამოსახულებების სახით, რომლებიც არ შეიცავენ $[H^+]$ -ს. თუ გავითვალისწინებთ იმას, რომ $[H^+] = x + y + z$, განტოლებებიდან (78)-(80) მივიღებთ:

$$K_a' = \frac{(x + y + z)(x - y)}{C - x} \quad (87)$$

$$K_a'' = \frac{(x + y + z)(y - z)}{x - y} \quad (88)$$

$$K_a''' = \frac{z(x + y + z)}{y - z} \quad (89)$$

უპირველეს ყოვლისა, განვიხილოთ განტოლების (80) დახმარებით საკითხი იმაზე, თუ რა წვლილი შეაქვს დისოციაციის მესამე საფეხურს ხსნარში წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში. წარმოვადგინოთ ეს განტოლება შემდეგი სახით:

$$\frac{z}{y} = \frac{K_a'''}{[H^+] + K_a'''} \quad (90)$$

განტოლებიდან ჩანს, რომ z -ის სიდიდე არ იქნება ბევრად ნაკლები y -ის სიდიდესთან შედარებით მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ K_a''' -სა და $[H^+]$ -ს ერთი რიგის მნიშვნელობები ექნება. ამ საკითხის რაოდენობრივი ანალიზი შესრულებულია ჩვენს მიერ მჟავას მილიმოლური ხსნარის შემთხვევისათვის. აღებულია $[H^+]$ -სა და K_a''' -ის რეალურ მნიშვნელობათა ინტერვალი: $K_a''' = 10^{-4} - 10^{-7}$ (ცხრილი 2 მიხედვით) და $[H^+] = 4 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ M. ნახ.9-დან ჩანს, რომ K_a''' -ის შემცირება იწვევს z/y -ის მნიშვნელობათა სწრაფ შემცირებას. მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა $K_a''' = 10^{-4}$, z/y -ის სიდიდეები ტოლია 0,1-0,2-სა, რაც მეტყველებს იმაზე, რომ დისოციაციის მესამე საფეხურს შეაქვს მცირე, მაგრამ მაინც მხედველობაში მისაღები წვლილი წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში. K_a''' -ის სიდიდეთა ინტერვალში $10^{-5} - 10^{-7}$ z/y -ის მნიშვნელობები 0,01-დან 0,0001-მდე მცირდება; გასაგებია, რომ ამ შემთხვევაში მესამე საფეხურის წვლილი იმდენად უმნიშვნელოა, რომ შესაძლებელია მისი უგულვებელიყოფა.

ანალიზი იმ დამოკიდებულებებისა, რომლებიც არსებობენ სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის კონსტანტებსა, მჟავას ხსნარში არსებულ წყალბადის იონთა კონცენტრაციასა და პირველი და მეორე საფეხურების წილებს შორის, შესრულებულია განტოლებების (84)-(86) დახმარებით მჟავას მილიმოლური ხსნარისათვის დამახასიათებელ პირობებში: $[H^+] = (3 \div 10) \cdot 10^{-4}$ M; $m \geq 0,5$; $m > p < (1 - m)$. ჩვენ მივიღეთ მხედველობაში აგრეთვე აუცილებელი პირობა:

$$\frac{K_a'}{K_a'''} > \frac{K_a'}{K_a''} > 1 \quad (91)$$

გათვლებმა გვიჩვენეს, რომ, როცა $m = 0,5 - 0,6$, პირობა (91) არ სრულდება p -ს ყველა შესაძლო მნიშვნელობისათვის. როცა $m \geq 0,7$, პირობა (91), როგორც ნახ.10-დან ჩანს (სადაც ნაჩვენებია K_a'/K_a'' -სა და K_a'/K_a''' -ს სიდიდეთა დამოკიდებულება

p-ს მნიშვნელობისაგან, როცა $m = 0,7 - 0,9$ და $[H^+] = 8 \cdot 10^{-4} M$), სრულდება შემდეგ შემთხვევებში: $m = 0,7$, $p > 0,235$; $m = 0,8$, $p > 0,17$; $m = 0,9$, $p > 0,091$. აქედან გამომდინარე, მესამე საფეხურის წილი ყველა შემთხვევაში ძალიან მცირეა: $m = 0,7$, $s < 0,065$; $m = 0,8$, $s < 0,03$; $m = 0,9$, $s < 0,009$.

ცხრილში 2 წარმოდგენილი სამფუძიანი მჟავებისაგან განხილულ მჟავათა რიცხვს შეიძლება მივაკუთვნოთ ტრიმეზინის, ტრიმელიტის, ლიმონისა და იზოლიმონის მჟავები. ნახ.9-სა და ცხრილში 2 მოყვანილი K_a''' -ის სიდიდეთა დახმარებით შეფასებულია მესამე საფეხურის მონაწილეობა ამ მჟავების მილიმოლურ ხსნარებში წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში. ნაჩვენებია, რომ ტრიმეზინის მჟავას შემთხვევაში (რომელსაც სხვა დასახელებულ მჟავებთან შედარებით K_a''' -ის უფრო მაღალი სიდიდე გააჩნია) z/y -ის მნიშვნელობა დაახლოებით 0,025-ის ტოლია. სხვა მჟავებისათვის ეს სიდიდეები ტოლია დაახლოებით 0,006 (ტრიმელიტის მჟავა), 0,00054 (ლიმონისა და იზოლიმონის მჟავები). გასაგებია, რომ ყველა დასახელებულ შემთხვევაში მესამე საფეხურის წვლილი $[H^+]$ -ის სიდიდეში ძალიან მცირეა და მჟავები (ისევე, როგორც ცხრილში 2 მოყვანილი 2-ამინოპირიდინის, L-გლუტამინის, ფოლინის მჟავები და მჟაუნძმარმჟავა, რომლებსაც ძალიან დაბალი K_a''' -ის სიდიდეები გააჩნია) წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირების თვალსაზრისით შეიძლება განვიხილოთ როგორც ორფუძიანი მჟავები.

ცხრილში 6 მოყვანილია ზემოდ აღნიშნული მჟავების დისოციაციის პარამეტრების სიდიდეები მათი მილიმოლური ხსნარების შემთხვევისათვის, რომლებიც გათვლილია პირველი და მეორე საფეხურების კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი ორფუძიანი მჟავების შემთხვევისათვის გამოყვანილი განტოლებების (44) და (47) დახმარებით.

ტრიმეზინის მჟავას შემთხვევაში, როგორც ცხრილიდან ჩანს, დარღვეულია განტოლების (47) გამოყენებისათვის საჭირო პირობა $x \geq 7y$. ამიტომ ამ მჟავას დისოციაციის პარამეტრების განსაზღვრისას გამოყენებული იყო ზემოდ აღწერილი თანდათანობითი მიახლოების მეთოდი (განტოლებების (43), (44) და (47) დახმარებით).

ცხრილი 6

ზოგიერთი სუსტი სამფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის
პარამეტრების მნიშვნელობები (მჟავას კონცენტრაცია – 0,001M)

მჟავა	x,M	y,M	pH	[H ₃ A],M	[H ₂ A ⁻],M
ტრიმელიტის	$7,92 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	3,04	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$6,83 \cdot 10^{-4}$
ტრიმეზინის	$5,73 \cdot 10^{-4}$	$9,24 \cdot 10^{-5}$	3,18	$4,27 \cdot 10^{-4}$	$4,81 \cdot 10^{-4}$
ლიმონის	$5,62 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$	3,24	$4,38 \cdot 10^{-4}$	$5,46 \cdot 10^{-4}$
იზოლიმონის	$5,01 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	3,28	$4,99 \cdot 10^{-4}$	$4,83 \cdot 10^{-4}$
2-ამინოადიპინის	$8,91 \cdot 10^{-4}$	$5,49 \cdot 10^{-5}$	3,02	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$8,36 \cdot 10^{-4}$
L-გლუტამინის	$8,91 \cdot 10^{-4}$	$4,46 \cdot 10^{-5}$	3,03	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$8,46 \cdot 10^{-4}$
ფოლინის	$5,75 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-5}$	3,23	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$5,60 \cdot 10^{-4}$
მჟაუნმმარმჟავა	$7,76 \cdot 10^{-4}$	$3,89 \cdot 10^{-5}$	3,08	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$7,37 \cdot 10^{-4}$

მეორე ჯგუფი. არსებობს მთელი რიგი სამფუძიანი (ან მეტი ფუძიანობის მქონე) მჟავა, რომლებსაც გააჩნია K_a' -ის საკმაოდ მაღალი მნიშვნელობები, რაც განაპირობებს პრაქტიკულად სრულ დისოციაციას პირველ საფეხურზე. ამავე დროს, ამ მჟავების K_a'' -სა და K_a''' -ის მნიშვნელობებიდან გამომდინარე, შესაძლებელია დისოციაციის მეორე და მესამე საფეხურების მონაწილეობა (თუნდაც შედარებით მცირე) წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში.

პირველ საფეხურზე სრული დისოციაციის გამო ამგვარი სუსტი სამფუძიანი ორგანული მჟავას განზავებულ ხსნარში წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაცია ტოლია:

$$[H^+] = C + x + y, \quad (92)$$

სადაც C – მჟავას კონცენტრაციაა, x – მეორე საფეხურის წვლილი $[H^+]$ -ის სიდიდეში, y – მესამე საფეხურის წვლილი. მაშინ, განტოლებების (75) – (77) თანახმად, $[A^{3-}] = y$; $[HA^{2-}] = x - y$; $[H_2A^-] = C - x$. აქედან მივიღებთ:

$$K_a'' = \frac{[H^+](x - y)}{C - x} \quad (93)$$

$$K_a''' = \frac{[H^+]y}{x - y} \quad (94)$$

x -სა და $[H^+]$ -ის წარმოდგენა შემდეგნაირად შეიძლება:

$$x = [HA^{2-}] + [A^{3-}] \quad (95)$$

$$[H^+] = C + [HA^{2-}] + 2[A^{3-}] \quad (96)$$

თუ ჩავსვამთ განტოლებებში (93) და (94) $[H^+]$ -ის სიდიდეს განტოლებიდან (92), მივიღებთ:

$$K_a'' = \frac{(C + x + y)(x - y)}{C - x} \quad (97)$$

$$K_a''' = \frac{(C + x + y)y}{x - y} \quad (98)$$

თუ განტოლებას (94) შემდეგი სახით წარმოვადგენთ:

$$\frac{y}{x} = \frac{K_a'''}{[H^+] + K_a'''} \quad (99)$$

შეგვიძლია შევაფასოთ მესამე საფეხურის წვლილი $[H^+]$ -ის სიდიდეში. ნახ.11-ზე ნაჩვენებია დამოკიდებულება: $\lg y/x - pK_a'''$ (გათვალისწინებულია, რომ K_a''' -ის სიდიდეები გამზილული მჟავებისათვის, ცხრილი 2 მიხედვით, როგორც წესი, 10^{-4} -ზე ნაკლებია, ხოლო $[H^+]$ -ის სიდიდეები პირველ საფეხურზე სრული დისოციაციის გამო აღემატება $10^{-3}M$ -ს) მჟავას მილიმოლური ხსნარისათვის. ნახატიდან ჩანს, რომ ყველა შემთხვევაში (მაშინაც კი, როდესაც K_a''' -ს ყველაზე მაღალი მნიშვნელობა – 10^{-4} გააჩნია) y/x -ის სიდიდეები 0,1-ზე ნაკლებია და K_a''' -ის შემცირებისას კანონზომიერად მცირდება. გასაგებია, რომ K_a''' -ის მნიშვნელობათა ინტერვალში 10^{-5} - 10^{-6} დისოციაციის მესამე საფეხურის წვლილი ძალზედ მცირეა.

თუ გავითვალისწინებთ იმ გარემოებას, რომ y -ის სიდიდეები, როგორც წესი, ბევრად ნაკლებია x -ის სიდიდეებზე, შეგვიძლია გავამარტივოთ განტოლება (97):

$$x(C + x)$$

$$K_a'' = \frac{C - x}{C - x} \quad (73)$$

ამ განტოლების დახმარებით გათვლილი დამოკიდებულება $x - K_a''$ მჟავას მილიმოლური ხსნარისათვის წარმოდგენილია ნახ.12-ზე.

ცხრილში 7 მოყვანილია ზოგიერთი სუსტი სამ- და მეტფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის პარამეტრების სიდიდეები მილიმოლური ხსნარების შემთხვევისათვის (როგორც უკვე აღინიშნა, დისოციაცია პირველ საფეხურზე სრულია). გათვლები შესრულებულია განტოლებების (92), (97) და (98) დახმარებით (დისოციაციის კონსტანტების მნიშვნელობები აღებულია ცხრილიდან 2).

ცხრილი 7

პირველ საფეხურზე სრული დისოციაციის მქონე ზოგიერთი სუსტი
სამ- და მეტფუმიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის პარამეტრების
სიდიდეები (მჟავას კონცენტრაცია – 0,001 M)

მჟავა	x,M	y,M	[H ⁺],M
3'-ციტიდილის	4,76·10 ⁻⁵	4,54·10 ⁻⁸	1,05·10 ⁻³
L-არგინინქარვის	5,61·10 ⁻⁴	1,91·10 ⁻⁵	1,58·10 ⁻³
L-გ-კარბოქსიგლუტამინის	3,23·10 ⁻⁴	4,26·10 ⁻⁶	1,33·10 ⁻³
პირომელიტის	4,77·10 ⁻⁴	1,02·10 ⁻⁵	1,49·10 ⁻³
მელიტის	7,83·10 ⁻⁴	1,58·10 ⁻⁴	1,94·10 ⁻³

განტოლებიდან (73) მიღებული dx/dC წარმოებული ტოლია:

$$\frac{dx}{dC} = \frac{(K_a'' - x)^2}{(K_a'')^2 + 2K_a''x - x^2}, \quad (100)$$

ხოლო განტოლებიდან (98) dy/dC წარმოებულს შემდეგი სახე გააჩნია:

$$\frac{dy}{dC} = \frac{y^2}{K_a'''(y - x) - 2y^2} \quad (101)$$

ამ განტოლებებიდან ჩანს, რომ მჟავას კონცენტრაციის გაზრდისას x – ის სიდიდე გაიზრდება, ხოლო y – ის სიდიდე შენეირდება (რადგანაც განტოლების (101) მნიშვნელში მყოფი სხვაობა $y - x$ უარყოფითია), რაც ნათლად გამოხატულია ნახ.13 და 14-ზე.

როგორც ცხრილიდან 2 ჩანს, არსებობენ სამ- და მეტფუმიანი სუსტი ორგანული მჟავები, რომლებსაც გააჩნია K_a' -ის საკმაოდ მაღალი სიდიდეები და K_a''' -ის ძალიან დაბალი მნიშვნელობები. ამ შემთხვევაში დისოციაცია პირველ საფეხურზე სრულია, ხოლო მესამე საფეხურის მონაწილეობა წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში უმნიშვნელოა. მაშასადამე, შესაძლებელია მივაკუთვნოთ ეს მჟავები სუსტი ორფუმიანი მჟავების ზემოდ განხილულ მეორე ჯგუფს და განვსაზღვროთ მათი დისოციაციის პარამეტრები – მეორე საფეხურის

წვლილი x და $[H^+]$ განტოლებების (72) და (73) დახმარებით. ცხრილში 8 წარმოდგენილია შესაბამისი ინფორმაცია ზოგიერთი ასეთი მჟავების მილიმოლური ხსნარების შემთხვევისათვის.

ცხრილი 8

მაღალი K_a' -სა და დაბალი K_a''' -ის მქონე სუსტი სამ- და მეტფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის პარამეტრების სიდიდეები
(მჟავას კონცენტრაცია – 0,001 M)

მჟავა	x, M	$[H^+], M$
L-ასპარაგინის	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
L-ცისტინი	$8,14 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$
ეტიდრონის	$4,77 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$

III.3. სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის ზოგადი განტოლებები

მოცემულ თავში წარმოდგენილი მასალის დასკვნის სახით მიზანშეწონილია სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების განზავებულ ხსნარებში მიმდინარე დისოციაციის პროცესებისა და წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირების კანონზომიერებების ზოგადი სახით წარმოდგენა.

სუსტი მრავალფუძიანი მჟავას H_nA დისოციაციის საფეხურები შემდეგნაირად წარმოვადგინოთ:



.....



ზოგადი სახით დისოციაციის m -ური საფეხურის ამსახველი განტოლება შემდეგნაირად გამოისახება:



მივიღოთ, რომ მჟავას ძლიერ განზავებულ ხსნარში (სადაც ამ უკანასკნელში არსებული კულონური ურთიერთქმედებების გავლენა დისოციაციაში მონაწილე ნაწილაკების კონცენტრაციებზე მინიმალურია) წყალბადის იონთა

კონცენტრაციის ფორმირებაში მონაწილეობას ღებულობს დისოციაციის ყველა საფეხური. მაშინ $x_1, x_2, x_3 \dots x_{n-1}, x_n$ იქნება ხსნარში წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაციის $[H^+]$ -ის ნაწილები, რომლებიც შესაბამის საფეხურებთანაა დაკავშირებული.

თუ დისოციაცია პირველ საფეხურზე სრული იქნებოდა, მაშინ x_1 -ის მნიშვნელობა შემდეგნაირად გამოისახებოდა:

$$x_1 = [H_{n-1}A^-] = C \quad (108)$$

მაგრამ იმის გამო, რომ დისოციაციის ყველა საფეხურს შეაქვს წვლილი $[H^+]$ -ის მნიშვნელობაში, $H_{n-1}A^-$ ანიონი განიცდის მომდევნო დისოციაციას (ისევე, როგორც სხვა ანიონი – დისოციაციის დანარჩენი საფეხურების პროდუქტი; გამონაკლისი მხოლოდ A^{n-} ანიონი წარმოადგენს). აქედან გამომდინარე, x_1 ტოლია $H_{n-1}A^-$ ანიონის არადისოცირებული ნაწილისა და დისოციაციის მომდევნო საფეხურებზე წარმოქმნილი ანიონების კონცენტრაციების ჯამისა:

$$x_1 = [H_{n-1}A^-] + [H_{n-2}A^{2-}] + [H_{n-3}A^{3-}] + \dots + [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] \quad (109)$$

შესაბამისად $[H^+]$ -ის მომდევნო საფეხურებით განპირობებული ნაწილების სიდიდეები ტოლია:

$$x_2 = [H_{n-2}A^{2-}] + [H_{n-3}A^{3-}] + \dots + [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] \quad (110)$$

$$x_3 = [H_{n-3}A^{3-}] + \dots + [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] \quad (111)$$

$$\dots\dots\dots$$

$$x_{n-1} = [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] \quad (112)$$

$$x_n = [A^{n-}] \quad (113)$$

ზოგადი სახით $[H^+]$ -ის დისოციაციის m -ური საფეხურით განპირობებული ნაწილი შემდეგნაირად გამოისახება:

$$x_m = [H_{n-m}A^{m-}] + \dots + [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] = [H_{n-m}A^{m-}] + x_{m+1} \quad (114)$$

მჟავას ხსნარში არსებული წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაცია ტოლია:

$$[H^+] = \sum_{m=1}^n x_m \quad (115)$$

განტოლებების (109)-(113) გათვალისწინებით შეგვიძლია დავწეროთ:

$$[H^+] = [H_{n-1}A^-] + 2[H_{n-2}A^{2-}] + 3[H_{n-3}A^{3-}] + \dots + (n-1)[HA^{(n-1)-}] + n[A^{n-}] \quad (116)$$

ან

$$[H^+] = \sum_{m=1}^n m[H_{n-m}A^{m-}] \quad (117)$$

მჟავას კონცენტრაცია C ტოლია მისი არადისოცირებულ მდგომარეობაში დარჩენილი ნაწილისა და ყველა წარმოქმნილი ანიონის კონცენტრაციების ჯამისა:

$$C = [H_nA] + x_1 = \sum_{m=0}^n [H_{n-m}A^{m-}] \quad (118)$$

სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის წარმოსახვითი კონსტანტების სიდიდეები შემდეგი განტოლებებით აისახება:

$$K_a^1 = \frac{[H^+][H_{n-1}A^-]}{[H_nA]} \quad (119)$$

$$K_a^2 = \frac{[H^+][H_{n-2}A^{2-}]}{[H_{n-1}A^-]} \quad (120)$$

$$K_a^3 = \frac{[H^+][H_{n-3}A^{3-}]}{[H_{n-2}A^{2-}]} \quad (121)$$

.....

$$K_a^{n-1} = \frac{[H^+][HA^{(n-1)-}]}{[H_2A^{(n-2)-}]} \quad (122)$$

$$K_a^n = \frac{[H^+][A^{n-}]}{[HA^{(n-1)-}]} \quad (123)$$

ზოგადი სახით:

$$K_a^m = \frac{[H^+][H_{n-m}A^{m-}]}{[H_{n-(m-1)}A^{(m-1)-}]} \quad (124)$$

თუ გავითვალისწინებთ იმას, რომ განტოლების (123) მნიშვნელში მყოფი „უკანასკნელის წინა“ ანიონის კონცენტრაცია (განტოლებებიდან (112) და (113) გამომდინარე) ტოლია:

$$[HA^{(n-1)-}] = x_{n-1} - x_n, \quad (125)$$

ხოლო „უკანასკნელი“ ანიონის კონცენტრაცია $[A^{n-}] = x_n$, შეგვიძლია წარმოვადგინოთ განტოლება (123) შემდეგი სახით:

$$K_a^n = \frac{x_n [H^+]}{x_{n-1} - x_n} \quad (126)$$

ან

$$\frac{x_n}{x_{n-1}} = \frac{K_a^n}{[H^+] + K_a^n} \quad (127)$$

ეს განტოლება (რომლის კერძო შემთხვევებს წარმოადგენენ განტოლებები (45) და (90)) გვაძლევს შესაძლებლობას შევაფასოთ დისოციაციის უკანასკნელი საფეხურის წვლილი $[H^+]$ -ის სიდიდეში. თუ შესრულდება პირობა: $[H^+] \gg K_a^n$, მაშინ x_n/x_{n-1} -ის მნიშვნელობა ძალიან მცირე იქნება და შეიძლება უკანასკნელი საფეხურის წვლილის უგულვებელყოფა. მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა $[H^+]$ -სა და K_a^n -ის მნიშვნელობები ახლოს იქნება ერთმანეთთან, უკანასკნელი საფეხურის წვლილი $[H^+]$ -ის სიდიდეში შეიძლება შესამჩნევი იყოს.

თუ წარმოვადგენთ განტოლებას (124) შემდეგი სახით:

$$K_a^m = \frac{[H^+](x_m - x_{m+1})}{x_{m-1} - x_m} \quad (128)$$

შეგვიძლია დავწეროთ:

$$\frac{K_a^m}{[H^+]} = \frac{[H_{n-m}A^{m-}]}{[H_{n-(m-1)}A^{(m-1)-}]} = \frac{x_m - x_{m+1}}{x_{m-1} - x_m} \quad (129)$$

ეს განტოლება გვაძლევს საშუალებას შევაფასოთ დისოციაციის გარკვეული საფეხურის მიერ $[H^+]$ -ის სიდიდეში შეტანილი წვლილი ამ საფეხურის დისოციაციის კონსტანტას მნიშვნელობის მიხედვით. თუ გავითვალისწინებთ, რომ, როგორც წესი, x_m -ის სიდიდე შესამჩნევად აღემატება x_{m+1} -ის სიდიდეს, შეგვიძლია დავწეროთ განტოლება (129) შემდეგნაირად;

$$\frac{K_a^m}{[H^+]} = \frac{x_m}{x_{m-1} - x_m} \quad (130)$$

აქედან ვღებულობთ:

$$\frac{x_m}{x_{m-1}} = \frac{K_a^m}{[H^+] + K_a^m} \quad (131)$$

ეს განტოლება გვიჩვენებს, რომ, როცა $K_a^m > [H^+]$ (რასაც შეიძლება ჰქონდეს ადგილი მჟავას ძლიერ განზავებულ ხსნარში), x_m -ის მნიშვნელობა საკმარისად მაღალია; ე.ი., დისოციაციის მოცემულ საფეხურს შეაქვს შესამჩნევი წვლილი $[H^+]$ -ის სიდიდეში. ეს შემთხვევა დამახასიათებელია დისოციაციის საწყისი საფეხურებისათვის, სადაც დისოციაციის კონსტანტებს შედარებით მაღალი სიდიდეები გააჩნია. როცა $K_a^m < [H^+]$ (რაც დამახასიათებელია დისოციაციის ბოლო საფეხურებისათვის), x_m -ის სიდიდე მცირეა და მოცემული საფეხურის მონაწილეობა წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში უმნიშვნელოა.

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, არსებობენ აგრეთვე სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავები, რომლებსაც გააჩნია პირველი საფეხურის კონსტანტას შედარებით მაღალი მნიშვნელობები, რაც განაპირობებს პრაქტიკულად სრულ დისოციაციას ამ საფეხურზე. ამ შემთხვევაში მართებულია განტოლება (108), ხოლო მომდევნო საფეხურებისათვის – განტოლებები (110)-(114). მჟავას ხსნარში არსებული წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაცია ტოლია:

$$[H^+] = C + \sum_{m=2}^n x_m \quad (132)$$

განტოლებებიდან (108) და (110)-(113) მივიღებთ:

$$[H^+] = C + [H_{n-2}A^{2-}] + 2[H_{n-3}A^{3-}] + \dots + (n-2)[HA^{(n-1)-}] + (n-1)[A^{n-}] \quad (133)$$

ან

$$[H^+] = C + \sum_{m=2}^n (m-1)[H_{n-m}A^{m-}] \quad (134)$$

III.4. დისოციაციის წარმოსახვითი და თერმოდინამიკური კონსტანტების

სიდიდეების შედარება. დისოციაციის ხარისხები და

განზავების კანონი სუსტი მრავალფუძიანი

ორგანული მჟავების შემთხვევაში

როგორც იყო აღნიშნული ლიტერატურული მიმოხილვის მეორე ნაწილში, დისოციაციის კონსტანტების საცნობარო სიდიდეები, რომლებსაც ჩვენ ვიყენებდით მოცემულ თავში აღწერილ გათვლებში, შეესაბამება დისოციაციის თერმოდინამიკურ კონსტანტებს, მაშინ როცა ჩვენს მიერ დისოციაციის პროცესების თავისებურებათა აღწერისათვის გამოყვანილ განტოლებებში დისოციაციის წარმოსახვითი კონსტანტები ფიგურირებს. გასაგებია, რომ ამ გარემოებას გარკვეული ცდომილება შეაქვს გათვლების შედეგებში. ნაჩვენები იყო, რომ ამ ცდომილების შეფასება შესაძლებელია დებაი-ჰიუკელის თეორიის პოზიციებიდან, კერძოდ, განტოლების (27) დახმარებით, რომელიც ასახავს დამოკიდებულებას დისოციაციის წარმოსახვით და თერმოდინამიკურ კონსტანტებს შორის სუსტი ელექტროლიტების შემთხვევაში:

$$pK_{\text{ფ}} = pK_{\text{თ}} - \sqrt{\alpha C}$$

როგორც ცხრილებიდან 1 და 2 ჩანს, ჩვენს მიერ განხილული სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის პირველი კონსტანტების საცნობარო (როგორც იყო აღნიშნული, ძირითადად თერმოდინამიკური) სიდიდეების ინტერვალია $\sim 2,2 - 4,5$ (pK_a' -ს სახით), ხოლო pK_a'' -ის ინტერვალია $\sim 4,2 - 5,7$ (ლაპარაკია მჟავებზე არასრული დისოციაციით პირველ საფეხურზე). ამ თავში ნაჩვენები იყო, რომ სწორედ პირველ ორ საფეხურს შეაქვს ძირითადი წვლილი წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში, ამიტომ გათვლები განტოლების (27) დახმარებით შესრულებულია K_a' -სა და K_a'' -სათვის მჟავას კონცენტრაციის $0,001 - 0,01$ M ფარგლებში. დისოციაციის ხარისხის α -ს სიდიდეები შეფასებულია ოსტვალდის განზავების კანონის:

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (135)$$

დახმარებით. გათვლების შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 9.

ცხრილი 9

სუსტი ორგანული მჟავების დისოციაციის წარმოსახვითი
და თერმოდინამიკური კონსტანტების სიდიდეები

კონცენტრაცია, M	α	$pK_a'_{(T)}$	$pK_a'_{(F)}$	სხვაობა, %
0,001	0,88	2,2	2,17	1,36
	0,62	3,0	2,975	0,83
	0,27	4,0	3,984	0,40
	0,16	4,5	4,487	0,29
0,005	0,66	2,2	2,143	2,6
	0,36	3,0	2,958	1,4
	0,13	4,0	3,975	0,63
	0,076	4,5	4,481	0,42
0,01	0,54	2,2	2,127	3,32
	0,27	3,0	2,948	1,73
	0,095	4,0	3,969	0,78
	0,055	4,5	4,477	0,51

ცხრილში წარმოდგენილი შედეგები მეტყველებენ იმაზე, რომ სხვაობა დისოციაციის წარმოსახვითი და თერმოდინამიკური კონსტანტების სიდიდეებს შორის ძალიან მცირეა. რაც შეეხება K_a'' -ის შემთხვევას, მეორე კონსტანტების მცირე სიდიდეების გამო დისოციაციის ხარისხებსაც დაბალი მნიშვნელობები ექნება და, განტოლებიდან (27) გამომდინარე, სხვაობა წარმოსახვით და თერმოდინამიკურ კონსტანტებს შორის იქნება ბევრად უფრო ნაკლები, ვიდრე K_a' -ის შემთხვევაში. მაშასადამე, იმ გარემოებას, რომ ჩვენ ვიყენებთ გათვლებში დისოციაციის კონსტანტების თერმოდინამიკურ სიდიდეებს წარმოსახვითი სიდიდეების მაგივრად, არ შეაქვს ამ გათვლებში რაიმე შესამჩნევი ცდომილება.

სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის პროცესების კანონზომიერებათა ამსახველი განტოლებები, რომლებიც ჩვენს მიერ იყო შემოთავაზებული, შეიძლება იყოს წარმოდგენილი აგრეთვე დისოციაციის ხარისხების შემცველი ფორმით. იმის გათვალისწინებით, რომ $x = \alpha_1 C$ და $y = \alpha_2 C$ (α_1 და α_2 – შესაბამისად დისოციაციის ხარისხები პირველი და მეორე

საფეხურებისათვის), შეიძლება განტოლებების (43) და (44) შემდეგი სახით წარმოდგენა:

$$K_a' = \frac{C(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)}{1 - \alpha_1} \quad (136)$$

$$K_a'' = \frac{C(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2^2)}{\alpha_1 - \alpha_2} \quad (137)$$

ეს განტოლებები წარმოადგენენ განზავების კანონის ფორმებს ორივე საფეხურის დისოციაციის კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი ორფუძიანი მჟავების დისოციაციის პირველი და მეორე საფეხურებისათვის. იმ შემთხვევაში, თუ სრულდება პირობა: $\alpha_1 \gg \alpha_2$, განტოლება (136) დებულობს ოსტვალდის განზავების კანონის სახეს ერთფუძიანი მჟავასათვის:

$$K_a' = \frac{\alpha_1^2 C}{1 - \alpha_1}$$

(განტოლების (135) ანალოგიურად), ხოლო განტოლება (137) დებულობს სახეს:

$$K_a'' = \alpha_2 C = y,$$

რომელიც ანალოგიურია განტოლებისა (48).

განტოლებების (136) და (137) ერთობლივი ამოხსნის შედეგად ვღებულობთ გამოსახულებას:

$$\frac{K_a' K_a''}{C^2} = \frac{\alpha_2(\alpha_1 + \alpha_2)^2}{1 - \alpha_1}, \quad (138)$$

რომელიც განზავების კანონის კიდევ ერთ სახესხვაობას წარმოადგენს.

ცხრილში 10 წარმოდგენილია ამ თავში ჩვენს მიერ განხილული ზოგიერთი სუსტი ორ- და სამფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის ხარისხების სიდიდეები პირველი და მეორე საფეხურებისათვის (მჟავას კონცენტრაცია – 0,001 M).

ცხრილი 10

ზოგიერთი სუსტი ორ- და სამფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის
ხარისხების სიდიდეები მჟავას მილიმოლური ხსნარებისათვის

მჟავა	α_1	α_2	მჟავა	α_1	α_2
ადიპინის	0,178	0,0037	მჟაუნძმარმჟავა	0,776	0,0389
აზელაინის	0,158	0,0044	მეთილმალონის	0,589	0,0016
ტრანს-აკონიტის	0,692	0,0316	მეთილქარვის	0,238	0,0022
2-ამინოადიპინის	0,891	0,0549	2-ოქსოგლუტარის	0,813	0,02
ანილინ-3-კარბონმჟავა	0,589	0,0155	პიმელინის	0,129	0,0026
ანილინ-4-კარბონმჟავა	0,794	0,0129	სებაცინის	0,148	0,0024
ო-ანტრანილის	0,891	0,0138	ტარტრონის	0,832	0,0269
L-გლუტამინის	0,891	0,0446	ტერეფტალის	0,417	0,038
გლუტარის	0,195	0,0036	ფოლინის	0,575	0,0151
დიპიკოლინის	0,891	0,0165	ფტალის	0,640	0,0036
ვაშლის	0,468	0,0074	ფუმარის	0,617	0,0371
იზოლიმონის	0,501	0,0181	ქინოლინის	0,813	0,0158
იზოფტალის	0,355	0,0223	ქარვის	0,219	0,0022
იტაკონის	0,309	0,0035	DL-ღვინის	0,602	0,038
ლიმონის	0,562	0,0162	მეზო-ღვინის	0,549	0,0117
მალონის	0,676	0,0019	L-ღვინის	0,631	0,0398
მეზაკონის	0,589	0,0166			

როგორც ცხრილიდან ჩანს, განხილული მჟავების დისოციაციის პირველი ორი საფეხურის დისოციაციის ხარისხის მნიშვნელობები ფართო ინტერვალში იცვლება: 0,120-0,891 α_1 -სათვის და 0,0016-0,0549 α_2 -სათვის.

სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი სამფუძიანი ორგანული მჟავების შემთხვევაში განზავების კანონის ფორმები სამივე საფეხურისათვის შემდეგნაირად ჩაიწერება (განტოლების (87)-(89) თანახმად):

$$K_a' = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)(\alpha_1 - \alpha_2)C}{1 - \alpha_1} \quad (139)$$

$$K_a'' = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)(\alpha_2 - \alpha_3)C}{\alpha_1 - \alpha_2} \quad (140)$$

$$K_a''' = \frac{\alpha_3(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)C}{\alpha_2 - \alpha_3} \quad (141)$$

თუ სამფუძიანი მჟავას დისოციაცია პირველ საფეხურზე პრაქტიკულად სრულია ($\alpha_1 \approx 1$), მაშინ განზავების კანონის ფორმები ორი საფეხურისათვის, განტოლებების (97) და (98) გათვალისწინებით, შემდეგნაირად ჩაიწერება:

$$K_a'' = \frac{(1 + \alpha_2 + \alpha_3)(\alpha_2 - \alpha_3)C}{1 - \alpha_2} \quad (142)$$

$$K_a''' = \frac{\alpha_3(1 + \alpha_2 + \alpha_3)C}{\alpha_2 - \alpha_3} \quad (143)$$

თავი IV

სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროქიმიური აღდგენა

მოცემულ თავში განხილული იქნება როგორც ელექტროქიმიურად აქტიური ანიონების შემცველი სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროაღდგენის პროცესები, ასევე ისეთი მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა, რომელთა ხსნარებში ერთადერთ კათოდურ პროცესს წყალბადის იონთა განმუხტვა წარმოადგენს. პირველ ჯგუფს შეადგენენ უჯერი დიკარბონმჟავები, ხოლო მეორე ჯგუფში შედიან ნაჯერი დიკარბონმჟავები, ბენზოლპოლიკარბონმჟავები და ჰიდროქსიკარბონმჟავები.

IV.1. უჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ჰიდრირება

როგორც უკვე იყო აღნიშნული ლიტერატურული მიმოხილვის პირველ ნაწილში, უჯერი დიკარბონმჟავების (ძირითადად, მალეინისა და ფუმარის მჟავების) ელექტროქიმიური ქცევა საკმაოდ ფართოდ იყო შესწავლილი სხვადასხვა მკვლევართა მიერ, მაგრამ კვლევათა უმრავლესობა პოლაროგრაფიული მეთოდით ხორციელდებოდა. ჩვენს სამუშაოში უჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროჰიდრირების პროცესები შესწავლილია მყარ ელექტროდებზე (ლითონებსა და შენადნობებზე) როგორც წყალხსნარებში, ასევე წყალ-ორგანულ გარემოში. განსაკუთრებული ყურადღება დაეთმო სტრუქტურულ თავისებურებათა გავლენას მათ ელექტროქიმიურ ქცევაზე.

IV.1.1. მალეინის მჟავას ელექტროქიმიური ჰიდრირება

მალეინის მჟავა წყალხსნარებში ყველა გამოყენებული ფონისა და ელექტროდის შემთხვევაში გვაძლევს მკვეთრ ვოლტამპერომეტრულ სურათს. სპილენძის, ტანტალის და პლატინის ელექტროდების შემთხვევაში მჟავა

წარმოქმნის ერთ ტალღას, ხოლო დანარჩენი ელექტროდების შემთხვევაში – ორ ტალღას (გამონაკლისი – 0,05M H_2SO_4) (ნახ.15 და 16). მალეინის მჟავას ქრონოვოლტამპეროგრამებზე ასევე შეიმჩნევა დენის კარგად გამოხატული

პიკები (ნახ.17). ცხრილში 11 წარმოდგენილია მალეინის მჟავას ნახევარტალის პოტენციალთა სიდიდეები 0,1M NaClO₄-ში.

ცხრილი 11

მალეინის მჟავას E_{1/2}-ის მნიშვნელობები 0,1M NaClO₄-ში

სხვადასხვა მყარ ელექტროდებზე

ელექტროდი	- E _{1/2} ,ვ		ელექტროდი	- E _{1/2} ,ვ	
	I ტალღა	II ტალღა		I ტალღა	II ტალღა
Cu	0,90	—	Cd-In		
Pt	0,50	—	0,2% In	0,81	1,46
Ta	1,00	—	1% In	0,80	1,45
Cu-Hg	0,94	1,47	2% In	0,80	1,42
Cd	0,80	1,50	5%In	0,81	1,42
Cd-Sn			Cd-Hg		
0,1% Sn	0,82	1,45	0,2% Hg	0,81	1,64
20% Sn	0,81	1,28	2% Hg	0,82	1,55
40% Sn	0,81	1,26	10% Hg	0,82	1,54
80% Sn	0,81	1,27	20% Hg	0,84	1,53
Cd-Cu			Cd-Ni		
28% Cu	0,81	1,33	0,1% Ni	0,81	—
50% Cu	0,80	1,42	0,2% Ni	0,82	
			1% Ni	0,82	1,30
Cd-Pb			Cd-Ag		
0,1% Pb	0,84	1,65	5% Ag	0,82	1,59
2,0% Pb	0,87	—			

მალეინის მჟავას E_{1/2}-ის სიდიდეები სხვა გამოყენებულ ნეიტრალურ ფონებში (0,1M CsCl, SrCl₂, NH₄Cl, KI) მცირედ განსხვავდება ცხრილში 11 მოყვანილი მნიშვნელობებისაგან. H₂SO₄-ის მცირე რაოდენობათა დამატებისას

0,1M NaClO₄-ში პირველი ტალღის სიმაღლე არ იცვლება, ხოლო მისი E_{1/2}-ის სიდიდეები ნაკლებად უარყოფით მხარეს გადაიხრება. 0,05M H₂SO₄-ში E_{1/2}-ის მნიშვნელობა Cu-Hg-ის ელექტროდისათვის – 0,82ვ-ის ტოლია.

ყველა შესწავლილ შემთხვევაში ადგილი აქვს წრფივ დამოკიდებულებას $i_{\text{ზღ}} - \sqrt{\omega}$, რაც მეტყველებს დენების დიფუზიურ ბუნებაზე. ლევინის განტოლების დახმარებით განსაზღვრულია მალეინის მჟავას დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობა, რომელიც ნეიტრალურ ფონებში $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{წმ}$ -ის ტოლია (D-ს სიდიდე 0,05M H₂SO₄-ში უმნიშვნელოდ განსხვავდება ამ სიდიდისაგან).

გოხშტეინის ფორმულის (32) და ქრონოვოლტამპეროგრამების პარამეტრების დახმარებით გათვლილი იყო მალეინის მჟავას აღდგენის სიჩქარის წონასწორული კონსტანტას k_s მნიშვნელობები (გათვლებისათვის საჭირო სისტემის: მალეინის მჟავა/ქარვის მჟავა სტანდარტული პოტენციალის სიდიდე სტანდარტული წყალბადური ელექტროდის მიმართ – 0,44ვ-ის ტოლია [83]). ამ კონსტანტას სიდიდეები შემდეგი რიგისაა (სმ/წმ): 10^{-9} (Cd და მისი შენადნობები Sn, Hg, Pb, Ni, Ag-თან), 10^{-7} (Cu-Hg), 10^{-8} (Cd-Cu), 10^{-10} (Cd-In) ნეიტრალურ ფონებში.

წყლის ნარევებში აცეტონთან, აცეტონიტრილთან, ეთანოლთან და დიმეთილფორმამიდთან ორგანული კომპონენტის შემცველობის ზრდა იწვევს მალეინის მჟავას ვოლტამპეროგრამებზე არსებული ტალღების სიმაღლის შესამჩნევ შემცირებას როგორც ნეიტრალურ (ნახ.18), ასევე მჟავა ფონის ხსნარებში (აცეტონთან და აცეტონიტრილთან წყლის ნარევების შემთხვევაში, როცა ორგანული კომპონენტის შემცველობა 50%-ს აღემატება, შეიმჩნევა $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეთა გარკვეული ზრდა). E_{1/2}-ის მნიშვნელობები ამ დროს, როგორც წესი, უფრო უარყოფით მხარეს გადაიხრება. ცხრილში 12 წარმოდგენილია D-ს სიდიდეები წყლის ნარევებში აცეტონთან და დიმეთილფორმამიდთან, რომლებიც გათვლილია ვოლტამპერომეტრული მონაცემების დახმარებით როგორც ნეიტრალური, ასევე მჟავა ხსნარებისათვის. წყალ-ორგანულ ნარევებისათვის გათვლილია აგრეთვე პროცესის სიჩქარის კონსტანტას k_0 -ის მნიშვნელობები

(განტოლების (30) დახმარებით) (სიჩქარის კონსტანტას k_s -ის განსაზღვრა გამწვანებულია იმის გამო, რომ არ არის ცნობილი სისტემის: მალეინის მჟავა/ქარვის მჟავა E^0 -ის სიდიდეები შერეულ გარემოში). ნაჩვენებია, რომ k_0 -ის სიდიდეები ნეიტრალურ შერეულ ხსნარებში ორგანული კომპონენტის შემცველობის გაზრდისას ერთი რიგით იზრდება, ხოლო მჟავა წყალ-ორგანულ გარემოში არ განიცდის შესამჩნევ ცვლილებებს.

ნახ.19-ზე ნაჩვენებია მაღალფუძიანი ორგანული გამხსნელის – პირიდინის მცირე დანამატების გავლენა მალეინის მჟავას აღდგენის პროცესზე 0,1M NaClO₄, ხოლო ნახ.20-ზე – მალეინის მჟავას ვოლტამპეროგრამები 0,05M H₂SO₄-ში ასევე პირიდინის დანამატების (0,6 M-მდე) პირობებში. ნახ.19-დან ჩანს, რომ პირიდინის მცირე დანამატები ნეიტრალურ ფონში იწვევს არა მარტო მჟავას აღდგენის

ცხრილი 12

მალეინის მჟავას დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეები

შერეულ გარემოში

ორგანული კომპონენტის შემცველობა, მოც.%	$D \cdot 10^6, \text{სმ}^2/\text{წმ}$	
	0,1M NaClO ₄	0,05M H ₂ SO ₄
წყალი – აცეტონი		
0	9,5	9,3
10	8,1	8,1
20	6,6	7,3
30	4,3	6,7
40	4,2	5,9
50	1,9	6,1
60	2,5	6,4
70	-	6,5
80	-	8,0
90	-	8,2
წყალი – დიმეთილფორამიდი		
10	7,1	6,9
20	4,9	4,9
30	4,6	4,2
40	4,3	3,7
50	3,4	2,8
60	1,9	2,0
70	1,4	1,7
80	0,84	2,1
90	0,74	1,8

ტალღების სიმაღლის შემცირებას, არამედ ასევე პირველი ტალღის გახლეჩას და ახალი ტალღის სიმაღლის ზრდას პირიდინის კონცენტრაციის მომდევნო გაზრდისას. მჟავა ხსნარში (ნახ.20) პირიდინის შემცველობის ზრდა 0,1M-მდე არ იწვევს პროცესის კინეტიკური პარამეტრების – $i_{\text{ლვ}}$ -ისა და $E_{1/2}$ -ის (და აგრეთვე k_0 -ის) სიდიდეთა შესამჩნევ ცვლილებებს, ხოლო პირიდინის კონცენტრაციის გაზრდისას შეინიშნება $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობათა შესამჩნევი გადახრა უარყოფით მხარეს და $i_{\text{ლვ}}$ -ის სიდიდეთა გარკვეული შემცირება (ამავე დროს ადგილი აქვს აგრეთვე k_0 -ის მნიშვნელობების ~ 3 რიგით შემცირებას).

ჩვენს მიერ მიღებული დიდი ექსპერიმენტული მასალა, რომელიც დაკავშირებულია სხვადასხვა ელექტროდებზე და სხვადასხვა გარემოში მალეინის მჟავას ელექტროქიმიურ ქცევასთან, გვამღევს საშუალებას მოცემული მჟავას ქარვის მჟავამდე ელექტროაღდგენის პროცესის კინეტიკასა და მექანიზმთან დაკავშირებული საკითხების დეტალური განხილვისა.

უპირველეს ყოვლისა, შევჩერდეთ მალეინის მჟავას ვოლტამპეროგრამებზე არსებული ტალღების იდენტიფიკაციაზე. როგორც უკვე აღინიშნა, Cu-ის, Ta-სა და Pt-ის ელექტროდებზე მჟავა წარმოქმნის მხოლოდ ერთ ტალღას. ამ ტალღის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ძალიან ახლოსაა წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებთან მოცემული ლითონებისათვის 0,0005M H_2SO_4 -ის შემცველ 0,1M $NaClO_4$ -ში (ან ემთხვევა მათ). ამ ტალღების სიმაღლე კანონზომიერად იზრდება ხსნარში H_2SO_4 -ის მცირე რაოდენობათა დამატებისას. პირიდინის მცირე დანამატები იწვევენ 0,001M მალეინის მჟავას შემცველ 0,1M $NaClO_4$ -ში აღნიშნული ტალღების სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას უკვე 0,001M პირიდინის შემთხვევაში; $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ამ დროს ასევე მკვეთრად გადაიხრება უარყოფით მხარეს (პირიდინის შემცველობის მომდევნო ზრდა აღარ იწვევს $i_{ზღ}$ -სა და $E_{1/2}$ -ის შესამჩნევ ცვლილებას). ეს ექსპერიმენტული ფაქტები მეტყველებენ იმაზე, რომ განხილული ტალღები წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს შეესაბამება. იგივე შეიძლება ითქვას აგრეთვე მალეინის მჟავას აღდგენის მრუდებზე დანარჩენი მეტალების შემთხვევაში არსებულ მეორე ტალღაზე. აქ ასევე შეინიშნება მოცემული ტალღების სიმაღლის ზრდა H_2SO_4 -ის მცირე დანამატების შეტანისას (პირველი ტალღების სიმაღლე ამ დროს არ იცვლება) და პირიდინის მცირე დანამატების მაინჰიბირებელი ეფექტი (ნახ.19). ამის გარდა, Ni-სა და Sn-ის შემცველობის გაზრდა კადმიუმის ამ ლითონებთან შენადნობებში იწვევს მეორე ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა შესამჩნევ გადახრას ნაკლებად უარყოფითი პოტენციალების უბანში, მაშინ როცა Hg-სა და In-ის შემცველობის ზრდა შენადნობებში Cd-Hg და Cd-In არ იწვევს აღნიშნულ ეფექტს (ყველა აღწერილ შემთხვევაში პირველი ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები პრაქტიკულად უცვლელი რჩება).

მაშასადამე, მხოლოდ მალეინის მჟავას ვოლტამპეროგრამებზე არსებული პირველი ტალღები (რომლებიც დაფიქსირებულია შესწავლილი ლითონების უმრავლესობაზე) შეესაბამება მის ალდგენას ქარვის მჟავამდე. ამაზე მეტყველებენ აგრეთვე გათვლები, რომლებიც ჩატარებულია ელექტროქიმიურად აქტიური ანიონების შემცველი მჟავების ელექტროალდგენის ჩვენს მიერ შემოთავაზებული მოდელის [1-3] დახმარებით. ეს გათვლები გვიჩვენებენ, რომ მალეინის მჟავას მონოანიონისა და H_3O^+ იონის ზღვრული დიფუზიური დენების შეფარდება 0,493-ის ტოლია; ეს შეესაბამება შემთხვევას, როცა ვოლტამპეროგრამაზე არის ანიონის ალდგენის ერთი ტალღა და პროტონის დონორად H_3O^+ იონი გვევლინება.

მალეინის მჟავას სხვადასხვა ხსნარებში (0,05M H_2SO_4 , ფონის ნეიტრალური ხსნარები, წყლისა და პირიდინის ნარევეები) ალდგენის ჩვენი შესწავლის შედეგები მეტყველებენ იმაზე, რომ მისმა სამივე ფორმამ (არადისოცირებული მჟავა, მონოანიონი და დიანიონი) შეიძლება მონაწილეობა მიიღოს ალდგენით პროცესში. 0,001M მალეინის მჟავას შემცველ 0,05M H_2SO_4 -ში არადისოცირებული მჟავას კონცენტრაცია ($9,25 \cdot 10^{-4}\text{M}$) შესამჩნევად (ერთ რიგზე მეტად) აღემატება მონოანიონის კონცენტრაციას ($7,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$); მაშასადამე, ამ ხსნარში დეპოლარიზატორს მჟავას მოლეკულა წარმოადგენს. მაგრამ სხვაობა პროცესის კინეტიკურ პარამეტრებს შორის 0,05M H_2SO_4 -ში და 0,1M NaClO_4 -ში (სადაც დეპოლარიზატორი მონოანიონია) არც თუ ისე შესამჩნევია (მაგალითად, Cd-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევაში $E_{1/2}$ -ის სიდიდე 0,05M H_2SO_4 -ში $-0,82\text{ვ}$ -ის ტოლია, ხოლო 0,1M NaClO_4 -ში $-0,94\text{ვ}$ -სა). ნახ.15-დან ჩანს, რომ ფონის კათიონისა ან ანიონის ბუნების შეცვლა არ ახდენს შესამჩნევ გავლენას პირველი ტალღის პარამეტრებზე ნეიტრალურ ხსნარებში (თუმცა ანიონთა ელექტროალდგენის პროცესები, როგორც წესი, ძალიან მგრძნობიარეა ამგვარი ცვლილებების მიმართ [40,41]). აღწერილი ექსპერიმენტული ფაქტები დაკავშირებულია მალეინის მჟავას მონოანიონში ძლიერი წყალბადური ბმის არსებობასთან [50,85], რომელიც ამცირებს მონოანიონის ანიონურ ცენტრზე არსებულ უარყოფით მუხტს. ამ გარემოებით აიხსნება არა მარტო შედარებით მცირე განსხვავება პროცესის კინეტიკურ პარამეტრებს შორის, არამედ ასევე დიფუზიის კოეფიციენტების

პრაქტიკული დამთხვევა მჟავა და ნეიტრალურ ხსნარებში (წყალბადური ბმით “შეკრული” მონოანიონის სუსტი ჰიდრატიციის გამო). შედეგები, რომლებიც მიღებულია პირიდინის დანამატების პირობებში 0,1M NaClO₄-ში და 0,05M H₂SO₄-ში (ნახ.19 და 20), მეტყველებენ ალდგენის პროცესში მალეინის მჟავას დიანიონის მონაწილეობის შესაძლებლობაზე. ამაზე მიუთითებს პირველი ტალღის გახლეჩა 0,1M NaClO₄-ში (ნახ.19) პირიდინის უკვე მილიმოლური კონცენტრაციისას. ამ კონცენტრაციის შემდგომი გაზრდისას მოცემული ტალღის სიმაღლე მცირდება, და 0,05M პირიდინის პირობებში რჩება მხოლოდ ერთი ტალღა, რომელიც დიანიონის ალდგენას შეესაბამება. სხვაობა მონოანიონისა და დიანიონის E_{1/2}-ის სიდიდეებს შორის 0,3ვ-ს აღწევს. ნახ.20-დან ჩანს, რომ 0,05M H₂SO₄-ში პირიდინის 0,1M-ზე უფრო მეტი შემცველობის პირობებში E_{1/2}-ის სიდიდეები ასევე შესამჩნევად იცვლება. მონოანიონისა და დიანიონის ალდგენის ნახევართალღის პოტენციალთა შორის არსებული სხვაობა შესამჩნევად აღემატება ანალოგიურ სხვაობას მჟავასა და მონოანიონს შორის: 0,4M პირიდინის შემცველ 0,05M H₂SO₄-ში E_{1/2} = -1,12ვ (Cd-Hg-ის ელექტროდი). ეს გარემოება დაკავშირებულია დიანიონში შიდამოლეკულური წყალბადური ბმის არყოფნასთან, რაც განაპირობებს აგრეთვე მონოანიონისა და დიანიონის დიფუზიის კოეფიციენტებს შორის არსებულ უფრო შესამჩნევ განსხვავებას.

დეპოლარიზატორის დიფუზიის კოეფიციენტების ძლიერი შემცირება წყლის ნარევებში აცეტონთან და დიმეთილფორმამიდთან (ცხრილი 12) დაკავშირებულია, რა თქმა უნდა, ნარევების სიბლანტის ზრდასთან ორგანული კომპონენტის შემცველობის გაზრდისას. ანალოგიურ ეფექტებს ადგილი აქვს აგრეთვე წყლის ნარევებში აცეტონიტრილთან და ეთანოლთან. ამაზე მეტყველებს D-ს სიდიდეთა უფრო მკვეთრად გამოხატული შემცირება სისტემებში წყალი-დიმეთილფორმამიდი და წყალი-ეთანოლი და აგრეთვე D-ს მნიშვნელობათა ზრდა წყლის ნარევებში აცეტონთან და აცეტონიტრილთან, როცა ამ უკანასკნელთა შემცველობა 50%-ს აღემატება. მაგრამ სიბლანტის ზრდა სისტემაში წყალი-აცეტონი არ არის ისე ძლიერად გამოხატული, რომ შეიძლებოდეს D-ს სიდიდეთა მკვეთრი შემცირების ახსნა მხოლოდ ამ ფაქტით.

ამის გარდა, D-ს მნიშვნელობათა შემცირება სისტემაში წყალი-დიმეთილფორმამიდი (ცხრილი 12) გრძელდება ამ უკანასკნელის 60%-ზე უფრო მეტი შემცველობის პირობებშიც, როცა ნარევის სიბლანტის შემცირება იწყება. ჩვენი აზრით, D-ს შემცირება ნარევიში ორგანული კომპონენტის შემცველობის გაზრდისას დაკავშირებულია, სიბლანტის ზრდასთან ერთად, აგრეთვე წყალბადური ბმის წარმოქმნის მოლეკულათაშორის და შიდამოლეკულურ მექანიზმებს შორის არსებული კონკურენციის გაძლიერებასთან. ასე, მაგალითად, სისტემაში წყალი-აცეტონი წყალბადური ბმა შეიძლება წარმოიქმნას აცეტონის კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომსა და მონოანიონის კარბოქსილის ჯგუფის წყალბადის ატომს შორის. სისტემაში წყალი-დიმეთილფორმამიდი წყალბადური ბმის წარმოქმნას შეიძლება ადგილი ჰქონდეს დიმეთილფორმამიდის ჟანგბადის კარბონილურ ატომსა (რომელსაც მკვეთრად გამოხატული ფუძე ხასიათი გააჩნია [86-88]) და მონოანიონის -COOH ჯგუფის წყალბადის ატომს შორის. აღნიშნულმა კონკურენციამ უნდა გამოიწვიოს მონოანიონის წყალბადური ბმით “შეკრული” სტრუქტურის “გახსნა” და დიფუზიის ნაკლები კოეფიციენტის მქონე უფრო სოლვატირებული ნაწილაკების ფორმირება (დიმეთილფორმამიდის მეტი ფუძიანობის გამო ეს მოვლენა უფრო მკვეთრადაა გამოხატული სისტემაში წყალი-დიმეთილფორმამიდი). დიფუზიის კოეფიციენტის შემცირება მჟავა შერეულ გარემოში (სადაც დეპოლარიზატორს წარმოადგენს მალეინის მჟავას მოლეკულა, რომელშიც შიდამოლეკულური წყალბადური ბმა ბევრად უფრო სუსტია, ვიდრე მონოანიონში [85]) დაკავშირებულია, სიბლანტის ზრდასთან ერთად, ასევე შესაძლო მჟავურ-ფუძურ ურთიერთქმედებასთან მალეინის მჟავასა და დიმეთილფორმამიდს (ან ეთანოლს) შორის, რის შედეგად მჟავას ნაწილი მონოანიონის ფორმაში გადავა.

ზემოთ მოყვანილი მსჯელობის შუქზე უნდა განვიხილოთ აგრეთვე ის გარემოება, რომ ნეიტრალურ შერეულ გარემოში ორგანული კომპონენტის შემცველობის გაზრდისას სიჩქარის კონსტანტას k_0 სიდიდეები შესამჩნევად იზრდება (მჟავა შერეულ ხსნარებში, როგორც უკვე აღინიშნა ზემოთ, ეს სიდიდეები არ განიცდიან შესამჩნევ ცვლილებას). ეს ექსპერიმენტული ფაქტი,

ჩვენი აზრით, ასევე შეიძლება აიხსნას კონკურენციით წყალბადური ბმის მოლეკულათაშორის და შიდამოლეკულურ მექანიზმებს შორის. ამ კონკურენციით გამოწვეული მონოანიონის სტრუქტურის “გახსნა” ხდის ორმაგ ბმას უფრო მისაწვდომს ჰიდრირებისათვის, რაც აისახება სიჩქარის კონსტანტას სიდიდეებზე.

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ელექტროდების სახით მალეინის მჟავას ელექტროჰიდრირების კვლევისას ჩვენ ვიყენებდით როგორც d-ლითონებს (Ta, Pt), ასევე s-ლითონებს (Cu, Cd, Cu-Hg) და კადმიუმის შენადნობებს sp-ლითონებთან (Sn, Cu, In, Pb, Hg, Ag) და d-ლითონთან (Ni). ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ბმების ელექტროჰიდრირებისას d-ლითონები კარგ კატალიზატორებად გვევლინებიან, ხოლო sp-ლითონები არ ამჟღავნებენ ანალოგიურ მოქმედებას [8,89,90]. მაგრამ, როგორც უკვე იყო აღნიშნული ლიტერატურულ მიმოხილვაში, ის გარემოება, რომ მალეინის მჟავას მოლეკულაში ორმაგი ბმის გვერდით არსებობს ფუნქციონალური ჯგუფები (COOH – ჯგუფები), განაპირობებს მისი ჰიდრირების შესაძლებლობას როგორც ქიმიური მექანიზმის (მაგალითად, d-ლითონებზე ქემოსორბირებული ატომური წყალბადით), ასევე ელექტრონულ-რადიკალური მექანიზმის მიხედვით (ეს შესაძლებელია sp-ლითონების ელექტროდების გამოყენების შემთხვევაშიც). ჩვენი შედეგები მოწმობენ იმას, რომ ელექტროდის ბუნების ცვლილება კადმიუმის შენადნობებში მეორე ლითონის შემცველობის გაზრდის გზით, რომელიც იწვევს წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღის (მეორე ტალღა) ფორმისა და პარამეტრების მნიშვნელოვან ცვლილებას, არ ახდენს რაიმე შესამჩნევ გავლენას მალეინის მჟავას აღდგენის პროცესის კინეტიკურ პარამეტრებზე (პირველი ტალღა). ეს მეტყველებს იმაზე, რომ აღნიშნული პროცესის ელექტრონულ-რადიკალური მექანიზმი sp-ლითონებზე უცვლელი რჩება და შეიცავს პირველი ელექტრონის გადატანის შექცევად სტადიას. d-ლითონებისა (Ta, Pt) და Cu-ის შემთხვევაში, სადაც წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღების ფორმირება წარმოებს ნაკლებად უარყოფით უბანში, მალეინის მჟავას აღდგენის ტალღები შეიძლება იყოს გადაფარული აღნიშნული ტალღებით (რასაც ადასტურებს, მაგალითად, ნახ.16-ზე წარმოდგენილი სურათი);

ამ შემთხვევაში ორმაგი ზმის ჰიდრირება შეიძლება ხორციელდებოდეს ქიმიური მაქანიზმის მიხედვით.

მაშასადამე, მალეინის მჟავას ელექტროაღდგენის პროცესზე ელექტროდის ზუნების გავლენასთან დაკავშირებით ჩვენს მიერ მიღებული დიდი ექსპერიმენტული მასალის ანალიზი მეტყველებს იმაზე, რომ ეს გავლენა არ არის ისე მკვეთრად გამოხატული, როგორც ელექტროქიმიურად აქტიური ანიონების შემცველი არაორგანული მჟავების (HNO_3 , HNO_2 , ბრომისა და იოდის ოქსიმჟავები) შემთხვევაში [1,3,38-41].

IV.1.2. ფუმარის მჟავას ელექტროქიმიური ჰიდრირება

ფუმარის მჟავა ყველა გამოყენებულ ფონში და ყველა შესწავლილ ელექტროდზე წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს (ნახ.21,22). Cu-სა და Ta-ის ელექტროდების შემთხვევაში შეინიშნება ერთი მაღალი ტალღა, ხოლო Cu-Hg-ის და კადმიუმისა და მისი შენადნობების ელექტროდებზე – ერთი ნაკლები სიმაღლის მქონე ტალღა, რომელსაც ზოგიერთ შემთხვევაში თან მოსდევს მეორე ტალღა. პერქლორატულ ფონში H_2SO_4 -ის მცირე დანამატების შეტანისას (ნახ.22) ფუმარის მჟავას პირველი ტალღის სიმაღლე არ იცვლება, ხოლო $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობა შესამჩნევად იხრება ნაკლებად უარყოფითი

პოტენციალების მიმართულებით. 0,05M H₂SO₄-ში შეიმჩნევა ფუმარის მჟავას ერთი ტალღა (ნახ.22), რომლის E_{1/2}-ის სიდიდე -0,86ვ-ის ტოლია. ფონის ბუნების შეცვლა ფუმარის მჟავას ხსნარებში იწვევს პირველი ტალღის E_{1/2}-ის სიდიდის მხოლოდ უმნიშვნელო ცვლილებას (0,1M NaClO₄: -0,98ვ; 0,1M CsCl: -0,95ვ; 0,1M SrCl₂: -0,97ვ; 0,1M KI: -0,95ვ; 0,1M NH₄Cl: -0,95ვ). ყველა შემთხვევაში ადგილი აქვს წრფივ დამოკიდებულებას $i_{\text{ზღ}} - \sqrt{v}$, რაც მეტყველებს იმაზე, რომ პროცესს პირველი ტალღის უბანში დიფუზიური რეჟიმი გააჩნია. ფუმარის მჟავას აღდგენის პროცესის ქრონოვოლტამპერომეტრულ რეჟიმში შესწავლისას მიღებულია კარგად გამოხატული დენის პიკების მქონე პოლარიზაციური მახასიათებლები (ნახ.23, Cu-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევა). ამ უკანასკნელთა პარამეტრების დახმარებით და განტოლების (30) გამოყენებით გათვლილია ფუმარის მჟავას აღდგენის სიჩქარის კონსტანტას k₀-ის მნიშვნელობები, რომლებსაც 10⁻⁸–10⁻⁹ სმ/წმ რიგი გააჩნია.

ცხრილში 13 წარმოდგენილია ფუმარის მჟავას პირველი ტალღის E_{1/2}-ის სიდიდეები სხვადასხვა ელექტროდებისათვის 0,1M NaClO₄-ში.

ცხრილი 13

ფუმარის მჟავას E'_{1/2}-ის მნიშვნელობები 0,1M NaClO₄-ში

სხვადასხვა მყარი ელექტროდისათვის

ელექტროდი	-E _{1/2} ,ვ	ელექტროდი	-E _{1/2} ,ვ	ელექტროდი	-E _{1/2} ,ვ
Ta	1,03	Cd-In		Cd-Hg	
Cu	0,97	1% In	0,82	0,2% Hg	0,83
Cu-Hg	0,98	5% In	0,82	1% Hg	0,83
Cd	0,79			5% Hg	0,83
Cd-Sn		Cd-Ag		10% Hg	0,83
20% Sn	0,83	1% Ag	0,82	20% Hg	0,84
80% Sn	0,83	5% Ag	0,83		
Cd-Cu		Cd-Pb			
28% Cu	0,79	2% Pb	0,87		

როგორც უკვე აღინიშნა, ფუმარის მჟავას ვოლტამპერომეტრია შესწავლილია აგრეთვე შერეულ გარემოში.

ნახ.24-ზე ნაჩვენებია ფუმარის მჟავას ელექტროდდგენის პროცესის პარამეტრების – $i_{\text{ფლვ}}$ -სა და $E_{1/2}$ -ის დამოკიდებულება წყლისა და ეთანოლის ნარევიში ორგანული კომპონენტის შემცველობისაგან. ნახტიდან ჩანს, რომ ამ

უკანასკნელის ზრდა იწვევს პირველი ტალღის სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას და $E_{1/2}$ -ის სიდიდეების შესამჩნევ გადახრას უფრო უარყოფითი პოტენციალების უბანში (ელექტროდი – Cu-Hg).

ნახ.25-დან ჩანს, რომ მაღალფუძიანი პირიდინის მცირე დანამატები შესამჩნევად ცვლიან ფუმარის მჟავას ვოლტამპერომეტრიის სურათს. პირველი ტალღის სიმაღლე მკვეთრად ეცემა პირიდინის 0,001-0,005M კონცენტრაციის უბანში, ხოლო პირიდინის 0,01M შემცველობისას ვოლტამპეროგრამაზე პირველი ტალღა აღარ შეინიშნება (ფუმარის მჟავას კონცენტრაცია – 0,001M). $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები შესამჩნევად იხრება უარყოფით მხარეს პირიდინის კონცენტრაციის გაზრდისას.

Cu-ის, Ta-სა და Pt-ის ელექტროდების შემთხვევაში არსებული ფუმარის მჟავას ერთი ტალღა, ისევე, როგორც მალეინის მჟავას შემთხვევაში, წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს შეესაბამება. ამაზე მეტყველებენ შემდეგი ექსპერიმენტული ფაქტები: 1) აღნიშნული ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები პრაქტიკულად ემთხვევა Cu-ის, Ta-სა და Pt-ის ელექტროდებზე არსებულ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებს (ეს ტალღები მიღებულია 0,0005M H_2SO_4 -ის შემცველ 0,1M $NaClO_4$ -ში); 2) აღნიშნული ტალღების სიმაღლე კანონზომიერად იზრდება ხსნარში H_2SO_4 -ის მცირე დანამატების შეტანისას; 3) პირიდინის დანამატების შეტანა იწვევს ამ ტალღების სიმაღლის მკვეთრ ვარდნას და $E_{1/2}$ -ის სიდიდეების გადახრას უარყოფით მხარეს. ფუმარის მჟავას სხვა ელექტროდების შემთხვევაში არსებული მეორე ტალღები, როგორც მალეინის მჟავას შემთხვევაში, ასევე შეესაბამება წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს. ამაზე მეტყველებს ამ ტალღების სიმაღლის შესამჩნევი ზრდა ხსნარში H_2SO_4 -ის მცირე დანამატების შეტანისას (პირველი ტალღების სიმაღლე ამ დროს არ იცვლება), იგივე სიმაღლის მკვეთრი ვარდნა პირიდინის დანამატების პირობებში, აღნიშნული ტალღების შესამჩნევი გადახრა ნაკლებად უარყოფით მხარეს Cd-Ni და Cd-Sn შენადნობების ელექტროდებში ნიკელისა და კალას

შემცველობის გაზრდისას. უნდა აღინიშნოს, რომ ზოგიერთ ელექტროდებზე ფუმარის მჟავას მეორე ტალღები უფრო ცუდადაა გამოხატული, ვიდრე მალეინის მჟავას ანალოგიური ტალღები, რაც დაკავშირებულია მათ ხსნარებში წყალბადის იონთა კონცენტრაციის განსხვავებულ მნიშვნელობებთან

(მაგალითად, 0,001M ხსნარში მალეინის მჟავას შემთხვევაში pH 3,03-ის ტოლია, მაშინ როცა ფუმარის მჟავასათვის ეს სიდიდე 3,19-ის ტოლია).

მაშასადამე, ისევე, როგორც მალეინის მჟავას შემთხვევაში, ფუმარის მჟავას ვოლტამპეროგრამებზე არსებული ტალღებიდან მხოლოდ პირველი ტალღები შეესაბამება მჟავას აღდგენას ქარვის მჟავამდე. ამ ტალღების ზღვრული დენების სიდიდეების გამოყენებით და ლევიჩის განტოლების დახმარებით გათვლილია ფუმარის მჟავას დიფუზიის კოეფიციენტების მნიშვნელობა: $7,1 \cdot 10^{-6}$ სმ²/წმ.

სხვადასხვა ელექტროდებზე მიღებული შედეგები გვიჩვენებენ, რომ, როგორც მალეინის მჟავას შემთხვევაში, ელექტროდის ბუნების შეცვლა (მაგალითად, შენადნობებისაგან დამზადებული ელექტროდების შედგენილობის ცვლილება) არ ახდენს შესამჩნევ გავლენას ფუმარის მჟავას ელექტროჰიდრირების კინეტიკაზე. $E_{1/2}$ -სა და k_0 -ის სიდიდეებს შორის არსებული მცირე განსხვავებები სხვადასხვა ბუნების ელექტროდებისათვის დაკავშირებულია, როგორც ჩანს, ელექტროდის ლითონის სტრუქტურული თავისებურებების ცვლილებასთან. ამასთან დაკავშირებით შეიძლება გაკეთდეს დასკვნა, რომ sp-ლითონებზე ფუმარის მჟავას ჰიდრირების ელექტრონულ-რადიკალური მექანიზმი უცვლელი რჩება. განსხვავებული სურათი შეიმჩნევა მხოლოდ d-ლითონების (Ta და Pt) და Cu-ის ელექტროდებზე, რომელთა შემთხვევაში წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღები წარმოიქმნება ნაკლებად უარყოფითი პოტენციალების უბანში. ამ შემთხვევაში მჟავების ელექტროჰიდრირების ტალღები შეიძლება იყოს გადაფარული წყალბადის განმუხტვის ტალღებით, ხოლო თვით ორმაგი ბმის ჰიდრირება მიმდინარეობდეს ქიმიური მექანიზმით.

დასკვნები ფუმარის მჟავას (და სხვა შესასწავლი უჯერი დიკარბონმჟავების) ელექტროჰიდრირების პროცესის თავისებურებებზე და ამ

უკანასკნელთა შედარებითი ანალიზი წარმოდგენილია მოცემული თავის IV.1.6. ნაწილში.

IV.1.3. მეზაკონის მჟავას ელექტროქიმიური ჰიდრირება

სხვადასხვა ელექტროდებზე და სხვადასხვა ფონებში მეზაკონის მჟავა წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს. ნახ.26 და 27-დან ჩანს, რომ სპილენძისა და ტანტალის ელექტროდების შემთხვევაში მჟავას ვოლტამპეროგრამებზე შეიმჩნევა ერთი მაღალი ტალღა, ხოლო Cu-Hg-ს, Cd-სა და მისი შენადნობების ელექტროდებზე წარმოიქმნება ერთი ნაკლები სიმაღლის ტალღა (პირველი ტალღა) და, როგორც წესი, მეორე ტალღა, რომელიც ზოგიერთი ელექტროდის შემთხვევაში ცუდად არის გამოხატული. ადვილი შესამჩნევია, რომ ფუფარისა და მეზაკონის მჟავების აღდგენის ვოლტამპერომეტრულ სურათებს დიდი მსგავსება ახასიათებს. 0,1M NaClO₄-ში H₂SO₄-ის მცირე დანამატების შეტანა იწვევს პირველი ტალღის შესამჩნევ გადახრას ნაკლებად უარყოფითი პოტენციალების უბანში; ტალღის სიმაღლე ამ დროს პრაქტიკულად არ იცვლება. 0,05M H₂SO₄-ში მეზაკონის მჟავა წარმოქმნის ერთ ტალღას, რომლის E_{1/2}-ის სიდიდე -0,94ვ-ს უდრის. ნეიტრალური ფონის ბუნების შეცვლა იწვევს პირველი ტალღის E_{1/2}-ის მნიშვნელობის მხოლოდ უმნიშვნელო ცვლილებას (Cu-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევაში 0,1M NaClO₄-ის ხსნარში E_{1/2}= -1,15ვ; 0,1M CsCl-ის შემთხვევაში - -1,14ვ; 0,1M SrCl₂-ის შემთხვევაში - -1,13ვ, 0,1M NH₄Cl-ის შემთხვევაში - -1,14ვ; 0,1M KI-ის შემთხვევაში - -1,13ვ). ყველა მიღებული პირველი ტალღისთვის დამოკიდებულება $i_{\text{ფლ}} - \sqrt{\omega}$ წრფივია, რაც მეტყველებს მეზაკონის მჟავას აღდგენის პროცესის დიფუზიურ უბანში მიმდინარეობაზე. მეზაკონის მჟავა წარმოქმნის აგრეთვე კარგად გამოხატულ ქრონოვოლტამპერომეტრულ პიკებს; ამ უკანასკნელთა პარამეტრების დახმარებით

გათვლილია მეზაკონის მჟავას ელექტროდდგენის პროცესის სიჩქარის კონსტანტას k_0 -ის მნიშვნელობები, რომლებსაც $10^{-7} - 10^{-9}$ სმ/წმ რიგი გააჩნია.

ცხრილში 14 წარმოდგენილია მეზაკონის მჟავას პირველი ტალღის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები სხვადასხვა ელექტროდებისათვის 0,1M NaClO₄-ში.

ცხრილი 14

მეზაკონის მჟავას $E'_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები 0,1M NaClO₄-ში

სხვადასხვა მყარი ელექტროდებისათვის

ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$
Ta	1,06	Cd-In		Cd-Ni	
Cu	1,06	1% In	0,96	0,2% Ni	0,93
Cu-Hg	1,15	2% In	0,96	1% Ni	0,94
Cd	0,88	5% In	0,96	2% Ni	0,97
Cd-Sn		Cd-Hg		Cd-Ag	
0,2% Sn	0,95	1% Hg	0,94	0,2% Ag	1,03
20% Sn	0,97	5% Hg	0,96	1% Ag	0,96
40% Sn	0,97	15% Hg	0,97	2% Ag	0,97
80% Sn	0,97	20% Hg	0,98	Cd-Cu	
				28% Cu	1,00
				50% Cu	0,99

მეზაკონის მჟავას ვოლტამპერომეტრია შესწავლილია აგრეთვე შერეულ გარემოში. ნახ.28-ზე ნაჩვენებია მჟავას ელექტროჰიდრიზაციის პროცესის კინეტიკური პარამეტრების – $i_{\text{ზღვ}}$ -სა და $E_{1/2}$ -ის დამოკიდებულება ხსნარში პირიდინის კონცენტრაციისაგან. ნახატიდან ჩანს, რომ პირიდინის მცირე დანამატები (0,001-0,005M) იწვევენ მეზაკონის მჟავას ზღვრული დენის მკვეთრ ვარდნას. პირიდინის სანტიმოლურ ხსნარში მეზაკონის მჟავას პირველი ტალღა პრაქტიკულად დეგრადირებულია (ისევე, როგორც ფუმარის მჟავას შემთხვევაში). $E_{1/2}$ -ის სიდიდე პირიდინის კონცენტრაციის გაზრდისას შესამჩნევად იზრება უარყოფითი პოტენციალების მიმართულებით.

მეზაკონის მჟავას შემთხვევაშიც Cu-ის, Ta-სა და Pt-ის ელექტროდებზე არსებულ ერთ ტალღას გააჩნია იგივე თვისებები, რაც მალეინისა და ფუმარის მჟავების შემთხვევებში; ეს თვისებები, როგორც უკვე აღინიშნა ადრე, ადასტურებენ იმას, რომ აღნიშნული ტალღა წყალბადის იონთა განმუხტვის

პროცესს შეესაბამება. იგივე ითქმის სხვა ელექტროდებზე ზოგიერთ შემთხვევაში არსებულ მეორე ტალღებზე. აქ, ისევე, როგორც ფუმარის მჟავას შემთხვევაში, უნდა აღინიშნოს ის ფაქტი, რომ მეორე ტალღები, მალეინის მჟავას ანალოგიურ ტალღებთან შედარებით, ცუდად არის გამოხატული, რაც აიხსნება მეზაკონის მჟავას ხსნარების უფრო მაღალი pH-ის სიდიდეებით (ასე, მაგალითად, მისი მილიმოლური ხსნარის pH-ის სიდიდე 3,22-ის ტოლია, ხოლო მალეინისა და ფუმარის მჟავებისათვის ეს სიდიდეები, როგორც უკვე იყო აღნიშნული ადრე, 3,03-სა და 3,19-ის ტოლია).

მეზაკონის მჟავას შემთხვევაშიც მისი ელექტროქიმიური ჰიდრირების პროცესს მხოლოდ სხვადასხვა ელექტროდებზე არსებული პირველი ტალღები შეესაბამება. ლევიჩის განტოლების დახმარებით გათვლილი მეზაკონის მჟავას დიფუზიის კოეფიციენტი $6,9 \cdot 10^{-6}$ სმ²/წმ-ის ტოლია.

ელექტროდის ბუნების გავლენასთან დაკავშირებით მეზაკონის მჟავას ელექტროჰიდრირების პროცესზე შეიძლება გაკეთდეს იგივე დასკვნები, რაც მალეინისა და ფუმარის მჟავების შემთხვევაშია გაკეთებული, ხოლო მისი აღდგენის სხვა თავისებურებების ანალიზი წარმოდგენილია მოცემული თავის IV.1.6. ნაწილში.

IV.1.4. იტაკონის მჟავას ელექტროქიმიური ქცევა

იტაკონის მჟავას ვოლტამპერომეტრიის შესწავლის შედეგებმა გვიჩვენა, რომ მალეინის, ფუმარისა და მეზაკონის მჟავების შემთხვევებისაგან განსხვავებით, იგი არ ავლენს ვოლტამპერომეტრულ აქტიურობას ყველა შესწავლილ ელექტროდზე. კარგად გამოხატული ტალღები მიღებულია მხოლოდ Ta, Pt, Cu, Cu-Hg, Cd-Sn, Cd-In და Cd-Ni-ის ელექტროდებზე (ნახ.29,30). აღნიშნული ტალღების ზღვრული დენების სიდიდეები ემორჩილება წრფივ დამოკიდებულებას $i_{\text{ზღვ}} - \sqrt{\omega}$. ცხრილში 15 წარმოდგენილია იტაკონის მჟავას $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები სხვადასხვა ელექტროდებისათვის 0,1M NaClO₄-ის შემთხვევისათვის. ცხრილიდან ჩანს, რომ იტაკონის მჟავას ტალღების $E_{1/2}$ -ის

სიდიდეები ძალიან ახლოსაა წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის $E_{1/2}$ -ის შესაბამის სიდიდეებთან (ან ემთხვევა ამ უკანასკნელებს) $0,0005M$ H_2SO_4 -ის შემცველ $0,1M$ $NaClO_4$ -ში. ამ ტალღების სიმაღლე კანონზომიერად იზრდება ხსნარში H_2SO_4 -ის მცირე დანამატების შეტანისას. აღსანიშნავია აგრეთვე იტაკონის მჟავას $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა დამოკიდებულება Cd -ის შენადნობების ელექტროდების შედგენილობისაგან. Sn -სა და Ni -ის შემცველობის ზრდა შენადნობებში $Cd-Sn$ და $Cd-Ni$ იწვევს $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობების შესამჩნევ გადახრას

ცხრილი 15

იტაკონის მჟავას $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები 0,1M NaClO₄-ში

სხვადასხვა მყარი ელექტროდებისათვის

ელექტროდი	$-E_{1/2,3}$	ელექტროდი	$-E_{1/2,3}$
Ta	1,07	Cd-Sn	
Cu	1,03	20% Sn	1,31
Pt	0,46	40% Sn	1,28
Cu-Hg	1,65	80% Sn	1,27
Cd-In		Cd-Ni	
5% In	1,43	0,2% Ni	1,39
		2% Ni	1,21

ნაკლებად უარყოფით მხარეს (ნახ.30 და ცხრილი 15). შენადნობებში Cd-Hg ვერცხლისწყლის შემცველობის 20%-მდე გაზრდისას იტაკონის მჟავას ტალღები ინარჩუნებენ ისეთივე ცუდად გამოხატულ ფორმას, როგორც Cd-ის ელექტროდების შემთხვევაში (ნახ.30). Cd-In-ის შენადნობების ელექტროდების შემთხვევაში არსებული ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები შესამჩნევად უფრო უარყოფითია, ვიდრე Cd-Sn-სა და Cd-Ni-ის ელექტროდების შემთხვევაში (ცხრილი 15 და ნახ.30). ყველა აღნიშნული ექსპერიმენტული ფაქტი ადასტურებს იმას, რომ იტაკონის მჟავას ტალღები წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს შეესაბამება. ეს ტალღები შესამჩნევად უფრო დაბალია, ვიდრე ფუმარისა და მეზაკონის მჟავების ტალღები Cu-ის, Ta-სა და Pt-ის ელექტროდების შემთხვევაში (ნახ.21 და 26); ეს სხვაობა აიხსნება იტაკონის მჟავას ხსნარების უფრო მაღალი pH-ის

სიდიდეებით (მაგალითად, ამ მჟავას მილიმოლური ხსნარის pH-ის სიდიდე 3,50-ის ტოლია).

იტაკონის მჟავას ელექტროქიმიური ქცევის თავისებურებათა (კერძოდ, მის ვოლტამპეროგრამებზე ელექტროჰიდრირების ტალღების არყოფნის მიზეზების) ანალიზი წარმოდგენილია მოცემული თავის IV.1.6. ნაწილში.

IV.1.5. აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროქიმიური ჰიდრირება

წყალხსნარებში ყველა გამოყენებული ფონისა და ელექტროდის შემთხვევაში აცეტილენდიკარბონმჟავა წარმოქმნის ტალღებს, რომელთა პარამეტრები დიდადაა დამოკიდებული ელექტროდის ბუნებასა და ხსნარის შედგენილობაზე (ნახ.31-34). Cu, Ta, Cu-Hg, Cd-სა და მისი ზოგიერთი შენადნობის (Cd-Hg, Cd-Ag, Cd-Zn) შემთხვევაში ნეიტრალური და მჟავა ფონების ხსნარებში წარმოიქმნება ერთი ტალღა. დანარჩენი ელექტროდების შემთხვევაში მჟავა წარმოქმნის ორ ტალღას (გამონაკლისს წარმოადგენს 0,1M KBr-ის, 0,1M KI-სა და მჟავა ხსნარების შემთხვევები, სადაც ერთი ტალღა წარმოიქმნება). მჟავას აღდგენის ქრონოვოლტამპერომეტრულ რეჟიმში კვლევისას მთელი რიგი ელექტროდებისათვის მიღებულია დენის კარგად გამოხატული პიკები, რომელთა პარამეტრების დახმარებით გათვლილია პროცესის სიჩქარის კონსტანტების k_0 მნიშვნელობები. ცხრილებში 16-19 მოყვანილია აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროჰიდრირების პროცესის სხვადასხვა კინეტიკური პარამეტრების სიდიდეები სხვადასხვა ელექტროდებსა და ხსნარებისათვის.

ცხრილი 16

აცეტილენდიკარბონმჟავას $E_{1/2}$ -სა და $\lg k_0$ -ის სიდიდეები სხვადასხვა

მყარი ელექტროდისათვის 0,1M NaClO₄-ში

ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	$\lg k_0, \text{სმ/წმ}$	ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$
Cu	0,92	-6,98	Cd-Sn		Cd-Cu	
Ta	1,05		0,1% Sn	0,85	28% Cu	0,85
Cu-Hg	1,31		20% Sn	0,77	50% Cu	0,85
Cd	0,86		80% Sn	0,77		
Cd-In		-11,90	Cd-Hg		Cd-Ni	
0,2% In	0,78		1% Hg	0,87	0,2% Ni	0,82
1% In	0,78		2% Hg	0,86	2% Ni	0,81
2% In	0,77		5% Hg	0,86		
5% In	0,78	-13,26	10% Hg	0,86	Cd-Ag	
			20% Hg	0,89	1% Ag	0,84
					5% Ag	0,82

აღსანიშნავია, რომ იმ ელექტროდებისათვის, რომლებიც ორი ტალღით ხასიათდებიან, მოყვანილია პირველი ტალღის პარამეტრების სიდიდეები.

ცხრილი 17

აცეტილენდიკარბონმჟავას $E_{1/2}$ -სა და $\lg k_0$ -ის სიდიდეები სხვადასხვა

მყარი ელექტროდისათვის 0,05M H_2SO_4 -ში

ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	$\lg k_0, \text{სმ/წმ}$	ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	$\lg k_0, \text{სმ/წმ}$
Cu-Hg	1,04	-9,73	Cd-Cu		
Cd	0,78		28% Cu	0,83	
			50% Cu	0,80	
Cd-Sn			Cd-Hg		
0,1% Sn	0,80		1% Hg	0,83	-9,82
20% Sn	0,77		2% Hg	0,83	-9,72
80% Sn	0,76		5% Hg	0,83	-9,17
Cd-In			10% Hg	0,83	-9,65
0,2% In	0,78		20% Hg	0,85	-9,09
1% In	0,78				
2% In	0,78	-9,62	Cd-Ag		
5% In	0,78	-9,18	1% Ag	0,82	-9,85
			5% Ag	0,79	-9,64

ცხრილი 18

აცეტილენდიკარბონმჟავას $E_{1/2}$ -ს, αn -ის, k_0 -სა და პიკის პოტენციალის

E_p სიდიდეები Cd-ის ელექტროდისათვის 0,1M $NaClO_4$ -ის

შემჟავებულ ხსნარებში

H_2SO_4 -ის შემცველობა 0,1M $NaClO_4$ -ში, M	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	$-E_p, \text{ვ}$	αn	$k_0, \text{სმ/წმ}$
0	0,86	1,03	0,253	$1,04 \cdot 10^{-7}$
0,001	0,85	1,01	0,263	$8,92 \cdot 10^{-8}$
0,0025	0,82	0,99	0,282	$5,3 \cdot 10^{-8}$
0,005	0,80	0,95	0,328	$1,71 \cdot 10^{-8}$
0,05	0,78	0,93	0,467	$1,84 \cdot 10^{-10}$

ცხრილი 19

აცეტილენდიკარბონმჟავას E_p -სა და αn -ის სიდიდეები Cd-ის
შენადნობებისათვის 0,1M NaClO₄-ში და 0,05M H₂SO₄-ში

ელექტროდი	0,1M NaClO ₄		0,05M H ₂ SO ₄	
	$-E_p, \text{ვ}$	αn	$-E_p, \text{ვ}$	αn
Cd	-1,03	0,253	0,93	0,467
Cd-In				
0,2% In	0,89	0,616		
1% In	0,88	0,663		
2% In	0,88	0,688	0,93	0,45
5% In	0,87	0,736	0,94	0,421
Cd-Hg				
1% Hg			0,94	0,444
2% Hg			0,93	0,455
5% Hg			0,95	0,404
10% Hg			0,95	0,440
20% Hg			0,98	0,390
Cd-Ag				
1% Ag			0,94	0,455
5% Ag			0,93	0,448

ნეიტრალურ ფონში H₂SO₄-ის მცირე რაოდენობათა დამატება შესამჩნევ გავლენას ახდენს აცეტილენდიკარბონმჟავას აღდგენის პროცესზე. კადმიუმის ელექტროდის შემთხვევაში (ნახ.32) შეიმჩნევა ტალღის სიმაღლის მკვეთრი ზრდა და $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა გადახრა ნაკლებად უარყოფით მხარეს. ამასთან ერთად აღგილი აქვს პიკის პოტენციალის (E_p) მნიშვნელობათა ანალოგიურ ცვლილებებს, αn -ის სიდიდეების ზრდას და k_0 -ის სიდიდეების შემცირებას (ცხრილი 18). Cu-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევაში (ნახ.33) H₂SO₄-ის დამატება იწვევს ტალღის გადახრას ნაკლებად უარყოფით მხარეს, მაგრამ მისი სიმაღლე პრაქტიკულად არ იცვლება. ამავე დროს Cd-Cu -ის ელექტროდების შემთხვევაში (ნახ.34) H₂SO₄-ის დამატება არ იწვევს პირველი ტალღის სიმაღლის ცვლილებას (შეიმჩნევა მხოლოდ $E_{1/2}$ -ის მცირეოდენი გადახრა ნაკლებად უარყოფით მხარეს).

კადმიუმის დანარჩენი შენადნობების შემთხვევაში გოგირდმჟავას დამატება იწვევს იმავე მოვლენებს, როგორც კადმიუმის ელექტროდის შემთხვევაში.

აცეტილენდიკარბონმჟავას ალდგენის პროცესისათვის ძირითადად ფიქსირდება სწორხაზოვანი დამოკიდებულება $i_{\text{ზღვ}} - \sqrt{a}$, რაც მეტყველებს რეაქციის დიფუზიურ რეჟიმში განხორციელებაზე. მაგრამ Cd-ის ზოგიერთი შენადნობის შემთხვევაში (როცა ალდგენით პროცესს დაბალი ტალღები შეესაბამება) ზღვრული დენების სიდიდეები ელექტროდის ბრუნვის სიჩქარის გაზრდისას აღარ ამჟღავნებენ წრფივ დამოკიდებულებას ამ უკანასკნელისაგან, რაც მიუთითებს შერეული კინეტიკის რეჟიმზე.

აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროქიმიური ქცევა შესწავლილია აგრეთვე შერეულ გარემოში.

ნახ.35-ზე ნაჩვენებია მჟავას ალდგენის პროცესის კინეტიკური პარამეტრების – $i_{\text{ზღვ}}$ -სა და $E_{1/2}$ -ის დამოკიდებულება წყლისა და აცეტონის ნარევებში ორგანული კომპონენტის შემცველობისაგან. განხილულია სამი შემთხვევა: ტანტალის ელექტროდი 0,1M NaClO₄-ში, Cd-Cu (28% Cu) შენადნობის ელექტროდი 0,1M NaClO₄-ში და Cd-Ag (1% Ag) შენადნობის ელექტროდი 0,005M H₂SO₄-ის შემცველ 0,1M NaClO₄-ში. ნახატიდან ჩანს, რომ აცეტონის შემცველობის ზრდა იწვევს ზღვრული დენის მკვეთრ შემცირებას სამივე შემთხვევაში; იგი უფრო შესამჩნევია შემჟავებულ 0,1M NaClO₄-ში ($i_{\text{ზღვ}}$ -ის სიდიდეთა შეფარდება შესაბამისად წყალხსნარში და 60%-იან აცეტონში 3,73-ს აღწევს), შემდეგ – ტანტალის ელექტროდის შემთხვევაში (აქ შეფარდება 2,84-ის ტოლია) და უფრო ნაკლებად – Cd-Cu-ის ელექტროდის შემთხვევაში (შეფარდება 1,69-ს უდრის). პროცესის სიჩქარის ვარდნა უფრო ინტენსიურია აცეტონის 30%-იან კონცენტრაციამდე, რის შემდეგ იგი ნაკლებად არის გამოხატული. $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა ცვლილება აცეტონის შემცველობის გაზრდისას შედარებით სუსტად არის გამოხატული: სამივე შემთხვევაში ადგილი აქვს $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობათა უმნიშვნელო გადახრას უარყოფით მხარეს.

წყლის ნარევებში ეთანოლთან და დიმეთილფორმამიდთან პროცესის კინეტიკური პარამეტრების ცვლილება ორგანული კომპონენტის შემცველობის

გაზრდისას ნახ.35-ზე ნაჩვენები სურათის ანალოგიურია, მაგრამ ზღვრული დენების სიდიდეების შემცირება უფრო ინტენსიურია, ვიდრე წყალ-აცეტონის ნარევებში (განსაკუთრებით წყლისა და დიმეთილფორმამიდის სისტემაში; ამ უკანასკნელში უფრო ინტენსიურია აგრეთვე $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა გადახრა უარყოფით მხარეს).

ნახ.36 და 37-ზე ნაჩვენებია პირიდინის კონცენტრაციის ზრდის გავლენა აცეტილენდიკარბონმჟავას აღდგენის პროცესის $i_{\text{ზღვ}}$ -სა და $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებზე.

ნახატებიდან ჩანს, რომ ყველა შემთხვევაში შეიმჩნევა პირიდინის დანამატებისათვის დამახასიათებელი სურათი: ამ გამხსნელის უკვე ძალიან მცირე დანამატები იწვევენ ზღვრული დენის მკვეთრ ვარდნას და $E_{1/2}$ -ის უფრო უარყოფით მხარეს ასევე მკვეთრ გადახრას. როგორც წესი, ხსნარში არსებული მჟავას პირიდინით ნეიტრალიზაციის შემდეგ აღწერილი ცვლილებები ნაკლებად შესამჩნევი ან ნაკლებად ინტენსიურია.

ჩვენს მიერ აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროქიმიური ქცევის სხვადასხვა ელექტროდებზე და სხვადასხვა გარემოში შესწავლის შედეგად მიღებული დიდი ექსპერიმენტული მასალა მეტყველებს, უპირველეს ყოვლისა, იმ ფაქტზე, რომ ამ სამმაგი ბმის შემცველი დიკარბონმჟავას ელექტროჰიდრირების კინეტიკა და მექანიზმი ბევრად უფრო რთულია, ვიდრე მისი ორმაგი ბმის შემცველი სტრუქტურული ანალოგის – მალეინის მჟავას აღდგენის შემთხვევაში.

აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროაღდგენის პროცესში აქტიურობის მიხედვით ყველა ჩვენს მიერ გამოყენებული ელექტროდი შეიძლება სამ ძირითად ჯგუფად დავყოთ.

I ჯგუფი. აქ შედის Cu-სა და Ta-ის ელექტროდები, რომელთა შემთხვევაში შეიმჩნევა ერთი ტალღა და პროცესის ზღვრული დენის მნიშვნელობები ყველაზე მაღალია ($0,001M$ აცეტილენდიკარბონმჟავას შემცველ $0,1M NaClO_4$ -ში $i_{ზღვ} = (3,7-3,8) \cdot 10^{-3}$ ა/სმ²).

II ჯგუფი. იგი შეიცავს Cd-Cu-ის შენადნობების ელექტროდებს, რომელთა შემთხვევაში შეიმჩნევა ორი ტალღა და პირველი ტალღის $i_{ზღვ}$ -ის სიდიდეები როგორც ნეიტრალურ, ასევე მჟავა ფონებში ყველაზე მაღალია: $(1,9-2,0) \cdot 10^{-3}$ ა/სმ².

მაგრამ 0,1M KBr-ში და 0,1M KI-ში (ნახ.34), როგორც უკვე აღინიშნა, პირველი ტალღა არ წარმოიქმნება და არსებული ერთი ტალღის $i_{\text{ფლ}}^{\text{პირველი}}$ -ის სიდიდეები ახლოსაა პირველი ჯგუფის $i_{\text{ფლ}}^{\text{პირველი}}$ -ის მნიშვნელობებთან: $(3,5-3,8) \cdot 10^{-3}$ ა/სმ².

III ჯგუფი. ამ ჯგუფში შედის ყველა დანარჩენი ელექტროდი. აქ $i_{\text{ფლ}}^{\text{პირველი}}$ -ის მნიშვნელობები ნეიტრალურ ხსნარებში შესამჩნევად უფრო ნაკლებია, ვიდრე I და II ჯგუფის ელექტროდების შემთხვევაში; H₂SO₄-ის მცირე დანამატების შეტანისას ისინი შესამჩნევად იზრდებიან (ნახ. 32,33). მაგრამ 0,05M H₂SO₄-ის ფონის ელექტროლიტად გამოყენების შემთხვევაშიც კი $i_{\text{ფლ}}^{\text{პირველი}}$ -ის სიდიდეები (მხედველობაში გვაქვს პირველი ტალღა) ბევრად ნაკლებია, ვიდრე I და II ჯგუფების შემთხვევაში.

აცეტილენდიკარბონმჟავას ტალღების იდენტიფიკაციისას უნდა მივიღოთ მხედველობაში, რომ, როგორც დანარჩენი განხილული უჯერი დიკარბონმჟავების შემთხვევაში, მჟავას აღდგენის პროცესს შეესაბამება პირველი ტალღები, რომლებიც განლაგებულია პოტენციალთა იმ უბანში, რომელიც ბევრად უფრო ნაკლებად უარყოფითია, ვიდრე წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის პოტენციალთა უბანი. რაც შეეხება მეორე ტალღას, იგი, ჩვენი აზრით, სწორედ ამ უკანასკნელ პროცესს შეესაბამება. ამას ადასტურებს შემდეგი ექსპერიმენტული ფაქტები: 1) ამ ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ძალიან ახლოსაა (ან ემთხვევა) შესაბამის მეტალებზე წყალბადის გამოყოფის პროცესის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებთან; 2) ამ ტალღების $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები 0,1M NH₄Cl-ში ნაკლებად უარყოფითია, ვიდრე 0,1M NaClO₄-ში; 3) დამატებული H₂SO₄-ის კონცენტრაციის გაზრდა იწვევს მეორე ტალღების სიმაღლის მკვეთრ ზრდას; 4) Ni-სა და Sn-ის შემცველობის ზრდა Cd-ის შესაბამის შენადნობებში იწვევს მეორე ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეების მკვეთრ გადახრას ნაკლებად უარყოფით მხარეს, მაშინ როცა პირველი ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ამ დროს პრაქტიკულად უცვლელი რჩება; ამავე დროს In-სა და Hg-ის შემცველობის ზრდა Cd-In და Cd-Hg შენადნობებში არ იწვევს ამგვარ ეფექტს. იმის გამო, რომ აცეტილენდიკარბონმჟავას K_a' -ის საკმაოდ მაღალი სიდიდე გააჩნია ($K_a' = 1,86 \cdot 10^{-2}$

($pK_a' = 1,73$); $K_a'' = 3,98 \cdot 10^{-5}$ ($pK_a'' = 4,4$) [50]), წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღები აცეტილენდიკარბონმჟავას ხსნარებში საკმაოდ მაღალია.

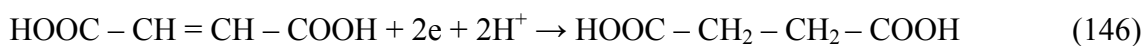
შევეხოთ უფრო დაწვრილებით აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროჰიდრირებით გამოწვეული ტალღების ბუნებას სხვადასხვა ელექტროდებზე. როგორც ჩანს, Cd-Cu-ის ელექტროდების შემთხვევაში არსებული პირველი ტალღების $i_{\text{ზღ}}$ -ის მნიშვნელობები (II ჯგუფი), რომლებიც შესამჩნევად აღემატება III ჯგუფის ელექტროდების შემთხვევაში არსებულ $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეებს და არ იცვლება ხსნარის მჟავიანობის გაზრდისას, წარმოადგენენ აცეტილენდიკარბონმჟავას ქარვის მჟავამდე აღდგენის პროცესის ზღვრული დიფუზიური დენის მნიშვნელობებს:



ზღვრული დენების აღნიშნული სიდიდეები არ წარმოადგენს აცეტილენდიკარბონმჟავას მალეინის მჟავამდე აღდგენის პროცესის:



i_d -ის სიდიდეებს, რადგანაც მალეინის მჟავას ქარვის მჟავამდე აღდგენის პროცესის:



ჩვენს მიერ მიღებული i_d -ის მნიშვნელობა ($0,001\text{M}$ მალეინის მჟავას პირობებში) $1,2 \cdot 10^{-3}\text{A}/\text{cm}^2$ -ის ტოლია. იმ ფაქტის გათვალისწინებით, რომ პროცესებში (145) და (146) მონაწილეობს ელექტრონთა თანაბარი რაოდენობა და აცეტილენდიკარბონმჟავასა და მალეინის მჟავას დიფუზიის კოეფიციენტების სიდიდეებს შორის არ უნდა არსებობდეს დიდი განსხვავება, ძნელი წარმოსადგენია, რომ მათი i_d -ის მნიშვნელობები ასე დიდად განსხვავდება ერთმანეთისაგან (დაახლოებით ორჯერ). III ჯგუფის ელექტროდების შემთხვევაში აცეტილენდიკარბონმჟავას აღდგენის პროცესი დიდადაა დამოკიდებული ხსნარის მჟავიანობაზე. მაგრამ გოგირდმჟავას დეციმოლურ ხსნარშიც კი $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეები შესამჩნევად უფრო ნაკლებია, ვიდრე რეაქციის (144) i_d -ის სიდიდე. აქ შეიძლება განხორციელდეს როგორც რეაქცია (145), ასევე რეაქცია (144), მაგრამ i_d -ის მნიშვნელობა ამ უკანასკნელისათვის არ მიიღწევა.

რეაქციის (144) ზღვრული დიფუზიური დენის მნიშვნელობის დახმარებით გათვლილია აცეტილენდიკარბონმჟავას დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდე, რომელიც $7,2 \cdot 10^{-6}$ სმ²/წმ-ის ტოლია. უნდა აღინიშნოს, რომ ეს მნიშვნელობა წარმოადგენს აგრეთვე მჟავას მონოანიონის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეს, რადგანაც II ჯგუფის ელექტროდების შემთხვევაში $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეები ნეიტრალური და მჟავა ფონების ხსნარებში პრაქტიკულად თანაბარია.

არსებობს გარკვეული სხვაობა აცეტილენდიკარბონმჟავასა და მალეინის მჟავას დიფუზიის კოეფიციენტებს შორის ($7,2 \cdot 10^{-6}$ სმ²/წმ და $9,4 \cdot 10^{-6}$ სმ²/წმ). ამის მიზეზი დაკავშირებულია ამ ორი მჟავას მონოანიონების განსხვავებულ მჟავიანობასთან (pK_a “-ის სიდიდეები ტოლია შესაბამისად 4,4-სა და 6,23-ის). მალეინის მჟავას მონოანიონის ბევრად უფრო დაბალი მჟავიანობა მეტყველებს იმაზე, რომ ამ უკანასკნელისათვის დამახასიათებელი ძლიერი შიდამოლეკულური წყალბადური ბმის არსებობა უფრო სუსტად არის წარმოდგენილი აცეტილენდიკარბონმჟავას მონოანიონის შემთხვევაში. ამ უკანასკნელის უფრო “გახსნილი” სტრუქტურა განაპირობებს მის უფრო შესამჩნევ ჰიდრატაციას და, როგორც შედეგი, D-ს უფრო ნაკლებ სიდიდეს.

აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროაღდგენის პროცესის ანალიზმა ჩვენს მიერ ადრე შემოთავაზებული ელექტროქიმიურად აქტიური ანიონების შემცველი მჟავების ელექტროაღდგენის მოდელის [1–3] დახმარებით გვიჩვენა, რომ აღნიშნული მჟავას მონოანიონისა (II ჯგუფის შემთხვევა) და H_3O^+ იონის ზღვრული დიფუზიური დენების სიდიდეთა შეფარდება 0,82-ის ტოლია; ეს შეესაბამება იმ შემთხვევას, როცა მჟავას ვოლტამპეროგრამაზე არის ანიონის აღდგენის ერთი ტალღა და პროტონის დონორს H_3O^+ იონი წარმოადგენს (რაც შეესაბამება ჩვენს შედეგებს). ანიონისა და H_3O^+ იონის i_d -ის სიდიდეთა შეფარდების მნიშვნელობა (0,82) ახლოსაა 1-თან, რაც მეტყველებს პროტონის დონორთა საკმაოდ დიდ ხარჯვაზე რეაქციის (144) ნეიტრალურ ფონებში განხორციელებისას.

ყურადღებას იქცევს $i_{\text{ზღ}}$ -ის მაღალი სიდიდეები I ჯგუფის ელექტროდების შემთხვევაში. ეს სიდიდეები შესამჩნევად აღემატება წყალბადის იონთა

განმუხტვის პროცესის i_d -ის მნიშვნელობებს და ასევე შესამჩნევად უფრო მაღალია, ვიდრე მალეინის მჟავას შემთხვევაში არსებული წყალბადის გამოყოფის პროცესის ტალღების (Cu-სა და Ta-ის ელექტროდები) $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეები. აცეტილენდიკარბონმჟავას დისოციაციის პირველი და მეორე კონსტანტების სიდიდეებს შორის არსებული საკმაოდ დიდი სხვაობა ($pK_a'' - pK_a' = 2,67$) გამორიცხავს რაიმე შესამჩნევ დისოციაციას მეორე საფეხურზე. მოტანილი ინფორმაცია მოწმობს იმას, რომ Cu-სა და Ta-ის ელექტროდების შემთხვევაში არსებული აცეტილენდიკარბონმჟავას მაღალი ტალღები, რომლებიც განლაგებულია ამ ელექტროდებზე წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის პოტენციალთა უბანში, შეესაბამება ამ პროცესისა და მჟავას აღდგენის ერთობლივ განხორციელებას. ამ შემთხვევაში ჯერადი ბმის ჰიდრირება ქიმიური მექანიზმით – ატომარული წყალბადის დახმარებით ხორციელდება. იმ ფაქტის გათვალისწინებით, რომ Cu-სა და Ta-ის ელექტროდებზე მალეინის მჟავა არ წარმოქმნის აღდგენის ტალღას, უნდა ვივარაუდოთ, რომ მოცემულ ელექტროდებზე აცეტილენდიკარბონმჟავა მალეინის მჟავამდე აღდგება.

აცეტილენდიკარბონმჟავას დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეების გათვალისწინებით ჩატარებულმა გათვლებმა გვიჩვენა, რომ ნეიტრალურ ფონებში ამ მჟავას მილიმოლურ ხსნარში წყალბადის იონთა კონცენტრაცია $1,04 \cdot 10^{-3} \text{M}$ -ის ტოლია ($\text{pH} = 2,98$). მაშასადამე, აღნიშნულ ხსნარში დომინირებენ მონოანიონები, რომელთა კონცენტრაცია $9,6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ -ის ტოლია. გასაგებია, რომ ნეიტრალურ ფონებში სწორედ მონოანიონი ასრულებს დეპოლარიზატორის როლს. ხსნარის მჟავიანობის გაზრდისას, როგორც უკვე იყო აღნიშნული, $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები გადაიხრება ნაკლებად უარყოფითი პოტენციალების მხარეს, რაც დაკავშირებულია დეპოლარიზატორის როლის გადასვლასთან მჟავას არადისოცირებულ მოლეკულებზე (როგორც გათვლები გვიჩვენებენ, $0,05 \text{M H}_2\text{SO}_4$ -ში ამ უკანასკნელთა კონცენტრაცია საგრძნობლად აღემატება მონოანიონების კონცენტრაციას). რაც შეეხება აცეტილენდიკარბონმჟავას დიანიონს, მისი მონაწილეობა აღდგენის პროცესში ნაკლებად სავარაუდოა, რადგანაც მისი

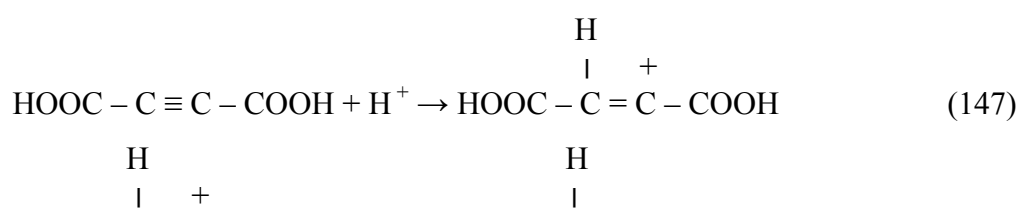
დომინირების შესაბამის მჟავიანობის უბანში ($\text{pH} > 4,4$) აცეტილენდიკარბონმჟავა არ წარმოქმნის ელექტროჰიდრირების ტალღებს.

დიდ ინტერესს იწვევს ელექტროდის ბუნების მკვეთრად გამოხატული გავლენა აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროაღდგენის პროცესის კინეტიკაზე. მაშინ, როცა მალეინის მჟავას აღდგენის პროცესში ელექტროდის ბუნების (კერძოდ, შენადნობების ელექტროდების შედგენილობის) შეცვლა არ მოქმედებს შესამჩნევად პირველი ტალღების $E_{1/2}$ -სა და $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეებზე, აცეტილენდიკარბონმჟავას აღდგენის შემთხვევაში, როგორც ჩვენი ექსპერიმენტული მასალიდან ჩანს, ეს კინეტიკური პარამეტრები ძალიან მგრძნობიარეა აღნიშნული შეცვლის მიმართ. ეს გარემოება მეტყველებს იმაზე, რომ ამ უკანასკნელი პროცესის განხორციელებისას ძირითადი პრობლემები რეაქციასთან (145) (სამმაგი ბმის ორმაგ ბმამდე ჰიდრირებასთან) არის დაკავშირებული. განსაკუთრებით აღსანიშნავია $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეების ფართო ზღვრებში ცვლილება Cd-ის შენადნობების ელექტროდების შედგენილობის ცვლილებისას. ასე, მაგალითად, Cd-ის შენადნობებში Hg-თან და განსაკუთრებით Sn-თან ამ უკანასკნელთა უკვე საკმაოდ მცირე შემცველობის პირობებში შეიმჩნევა $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეთა მკვეთრი შემცირება. დანარჩენი შენადნობების შემთხვევაში ეს მოვლენა შედარებით ნაკლებადაა გამოხატული. მხოლოდ Cd-In-ის შენადნობების შემთხვევაში შეიმჩნევა $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეთა გარკვეული ზრდა In-ის შემცველობის გაზრდისას. მჟავა ფონებში $i_{\text{ზღ}}$ -ის ცვლილება შენადნობების შედგენილობის ცვლილებისას ნაკლებადაა გამოხატული. რაც შეეხება $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებს, მათი ცვლილება კადმიუმის შენადნობების ელექტროდების შედგენილობის ცვლილებისას არ არის ძალიან შესამჩნევი და მოქცეულია 0,12ვ-ის ფარგლებში. მაგრამ ყურადღებას იქცევს ის გარემოება, რომ ნეიტრალურ ფონებში (ცხრილები 16 და 19) არსებობს დიდი განსხვავება αn -სა და k_0 -ის სიდიდეებს შორის Cd-სა და Cd-In-ის შენადნობების შემთხვევაში (მჟავა ხსნარებში ეს განსხვავება, როგორც ცხრილებიდან 17 და 19 ჩანს, ნიველირებულია). კადმიუმის შენადნობების შედგენილობის ცვლილებით გამოწვეული ელექტროდის ბუნების ცვლილების ესოდენ დიდი გავლენა

აცეტილენდიკარბონმჟავას მოლეკულაში არსებული სამმაგი ბმის ჰიდრირების ელექტროკატალიზური პროცესის მსვლელობაზე გამოწვეულია, ჩვენი აზრით, იმ გარემოებით, რომ ელექტროდის სტრუქტურული თავისებურებების ცვლილება იწვევს ცვლილებებს ლითონის ზედაპირსა და აღსადგენ ნაწილას შორის არსებულ სტრუქტურულ შესაბამისობაში და ზედაპირზე ელექტრონების განაწილებაში. ამ ფაქტორების ყველაზე ხელსაყრელ ერთიანობას ადგილი აქვს, როგორც ჩანს, Cd-Cu-ის შენადნობების ელექტროდების შემთხვევაში, სადაც, როგორც უკვე აღინიშნა, აცეტილენდიკარბონმჟავას ჰიდრირების რეაქციის ზღვრული დენი მაქსიმალურ სიდიდეს აღწევს და არ იცვლება ხსნარის მჟავიანობის ცვლილებისას.

ყურადღებას იქცევს აგრეთვე ის გარემოება, რომ არსებობს დიდი განსხვავება α_0 -სა და k_0 -ის სიდიდეებს შორის ნეიტრალურ და მჟავა ფონებში (ცხრილები 18 და 19): Cd-ის ელექტროდის შემთხვევაში, მაგალითად, α_0 -ის სიდიდეები იზრდება 0,253-დან 0,1M NaClO₄-ში 0,467-მდე 0,1M H₂SO₄-ში. k_0 -ის სიდიდეები, შესაბამისად, იცვლება $1,04 \cdot 10^{-7}$ სმ/წმ-დან $1,84 \cdot 10^{-10}$ სმ/წმ-მდე. ეს გარემოება მეტყველებს არა მარტო სიჩქარის ცვლილებაზე, არამედ აგრეთვე პროცესის ელემენტარული აქტის ბუნების ცვლილებაზეც. გასათვალისწინებელია ის გარემოება, რომ მაღლინის მჟავას აღდგენის შემთხვევაში ხსნარის მჟავიანობის ცვლილება არ იწვევს რეაქციის სიჩქარის რაიმე შესამჩნევ ცვლილებას (მაგალითად, $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეები ნეიტრალურ და მჟავა ფონებში პრაქტიკულად თანაბარია). მაშასადამე, მჟავიანობის ცვლილება ძირითადად მოქმედებს რეაქციის (145) კინეტიკაზე (გამონაკლისი – Cd-Cu შენადნობების შემთხვევა).

ის გარემოება, რომ აცეტილენდიკარბონმჟავას აღდგენის პროცესის პირველი სტადიის სიჩქარე შესამჩნევად არის დამოკიდებული ხსნარის მჟავიანობაზე, მეტყველებს მასში წყალბადის იონების მონაწილეობაზე. ჩვენი აზრით, რეაქციის (145) მექანიზმი შემდეგნაირად გამოიყურება:





რეაქციის (145) პირველი სტადია – რეაქცია (147) წარმოადგენს კარბოკათიონის წარმოქმნას სამმაგი ბმის π -ელექტრონებისა და პროტონის მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედების ხარჯზე (როგორც ცნობილია, ამგვარი ურთიერთქმედება ყოველთვის წინ უძღვის ორმაგი ბმის მიერ მჟავების მიერთებას [91]). ეს უკანასკნელი ელექტროდის ლითონის ელექტრონების მიღების შედეგად გვაძლევს კარბანიონს (რეაქცია (148)), ხოლო ამ უკანასკნელის პროტონთან რეაგირების შემდეგ მიიღება რეაქციის (145) პროდუქტი – მალეინის მჟავა (რეაქცია (149)). ეს მექანიზმი გასაგებს ხდის იმ გარემოებას, რომ რეაქციის სიჩქარე დიდად არის დამოკიდებული ხსნარის მჟავიანობაზე. ნეიტრალურ ფონებში, სადაც წყალბადის იონების კონცენტრაცია საკმაოდ მცირეა (იგი მხოლოდ აცეტილენდიკარბონმჟავას დისოციაციის შედეგად მიიღება), რეაქციის (147) სიჩქარე შედარებით დაბალია. მჟავა ფონებში, წყალბადის იონთა მაღალი კონცენტრაციის პირობებში, რეაქციის (147) სიჩქარე უფრო მაღალი უნდა იყოს, რაც დასტურდება $i_{\text{ზღვ}}$ -ის მაღალი სიდიდებით, $E_{1/2}$ -სა და E_p -ის ნაკლებად უარყოფითი მნიშვნელობებით და αn -ის უფრო მაღალი სიდიდებით. ეს უკანასკნელი გარემოება – αn -ის დაბალი მნიშვნელობები ნეიტრალურ ფონებში და მაღალი – მჟავა ხსნარებში მიუთითებს იმაზე, რომ წყალბადის იონთა მაღალი კონცენტრაციის პირობებში რეაქცია (148) ერთ სტადიად ხორციელდება (2 ელექტრონის გადასვლით), ხოლო ნეიტრალურ ხსნარებში (სადაც რეაქციის (147) სიჩქარე შედარებით დაბალია და კარბოკათიონების შემცველობა რეაქციის ზონაში ასევე დაბალი უნდა იყოს) იგი შეიძლება სტადიებად დაიყოს (თითო ელექტრონის გადასვლით).

შემოთავაზებული მექანიზმი მოწმობს, რომ ნეიტრალურ და ტუტე ხსნარებში აცეტილენდიკარბონმჟავას ჰიდრირების პროცესი დამუხრუჭებული უნდა იყოს, რაც დასტურდება როგორც ჩვენი, ასევე სხვა ავტორების [12] მონაცემებით იმის შესახებ, რომ აღნიშნული მჟავა მხოლოდ მჟავა ხსნარებში

აღდგება (ამას, კერძოდ, მოწმობენ წყლისა და პირიდინის ნარეგებში მიღებული შედეგები – ნახ. 36 და 37).

ჩვენს მიერ შემოთავაზებული მექანიზმის თანახმად, ელექტროდის ბუნების გავლენა პროცესის სიჩქარეზე უნდა იყოს დაკავშირებული ელექტრონების გადატანის სტადიასთან – რეაქციასთან (148). ის გარემოება, რომ აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროჰიდრირების სიჩქარე ყველაზე მაღალია Cd-Cu-ის ელექტროდების შემთხვევაში, შეიძლება იყოს დაკავშირებული Cd-Cu სისტემის ბუნებასთან. ამ სისტემის საკმაოდ რთული მდგომარეობის დიაგრამის თანახმად [92], სპილენძის 28%-იანი შემცველობის პირობებში შენადნობში დომინირებს γ -ფაზა (მყარი ხსნარი Cd_8Cu_5 ნაერთის საფუძველზე), ხოლო Cu-ის 50%-იანი შემცველობისას შენადნობი წარმოადგენს ნარეგს $Cd_8Cu_5 + CdCu_2$. როგორც ჩანს, სწორედ აღნიშნული ქიმიური ნაერთების შემცველ ელექტროდის ზედაპირზე არსებობს ყველაზე ხელსაყრელი პირობები აცეტილენდიკარბონმჟავას ღრმა ელექტროჰიდრირებისათვის.

IV.1.6. უჯერი დიკარბონმჟავების სტრუქტურულ თავისებურებათა გავლენა მათი ელექტროქიმიური ჰიდრირების პროცესზე

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ჩვენი სამუშაოს ერთერთ მიზანს წარმოადგენდა დასკვნების გაკეთება იმ გავლენაზე, რომელსაც ახდენს უჯერი დიკარბონმჟავების აღნაგობის თავისებურებები (ცის-ტრანს იზომერია, ორმაგი ბმის განლაგება, ჩანაცვლებულ ჯგუფთა არსებობა, ბმის ჯერადობის ხარისხი) მათ ელექტროქიმიურ ქცევაზე. ამის საშუალებას გვაძლევს მოცემულ დარგში ჩვენს მიერ მოპოვებული ვრცელი ექსპერიმენტული მასალა.

ცის-ტრანს იზომერია. განსხვავება კარბოქსილის ჯგუფების სივრცობრივ განლაგებაში მალეინისა და ფუმარის მჟავების მოლეკულებში განაპირობებს მათი დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეებს შორის არსებულ დიდ სხვაობას. სხვაობა K_a' -ის მნიშვნელობებს შორის (შესაბამისად $1,2 \cdot 10^{-2}$ და $9,55 \cdot 10^{-4}$) გამოწვეულია იმ გარემოებით, რომ უჯერი დიკარბონმჟავების მოლეკულებისათვის დამახასიათებელი π -ბმების სისტემით გადაცემული ორი

კარბოქსილის ჯგუფის ურთიერთგავლენა, რომელიც განაპირობებს აღნიშნული მჟავების შედარებით მაღალ მჟავიანობას, უფრო მკვეთრად არის გამოხატული ცის-იზომერის (მალეინის მჟავას) შემთხვევაში. ამავე დროს ფუმარის მჟავას მონოანიონის მჟავიანობა აღემატება მონომალეატის მჟავიანობას (K_a'' -ის სიდიდეები ტოლია შესაბამისად $4,16 \cdot 10^{-5}$ და $5,88 \cdot 10^{-7}$), რაც დაკავშირებულია ამ უკანასკნელში ძლიერი შიდამოლეკულური წყალბადური ბმის არსებობასთან იონიზირებულ და არაიონიზირებულ კარბოქსილის ჯგუფებს შორის. აღწერილი ფაქტები იწვევენ მნიშვნელოვან განსხვავებას როგორც ამ მჟავების ხსნარებში არსებული წყალბადის იონთა კონცენტრაციასა, ასევე სხვადასხვა ფორმების – $[H_2A]$, $[HA^-]$ და $[A^{2-}]$ სიდიდეებს შორის და, როგორც შედეგი, განსხვავებას ორივე მჟავას ელექტროქიმიურ ქცევაში. ასე, მაგალითად, მალეინის მჟავას ხსნარებში $[H^+]$ -ის უფრო მაღალი სიდიდეების გამო წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღები (Cu, Ta-ისა და Pt-ის ელექტროდების შემთხვევაში არსებული ტალღები და მეორე ტალღები დანარჩენი ელექტროდებისათვის) აღნიშნული მჟავას შემთხვევაში უფრო მაღალია, ვიდრე ფუმარის მჟავას შემთხვევაში. მონომალეატის ანიონში არსებული შიდამოლეკულური წყალბადური ბმა, რომელიც ამცირებს მუხტს მის ანიონურ ცენტრზე, განაპირობებს ანიონის სუსტ ჰიდრატაციას და მისი დიფუზიის კოეფიციენტის უფრო მაღალ მნიშვნელობას, ვიდრე მონოფუმარატის შემთხვევაში.

სხვაობა სივრცობრივ იზომერიაში თავს იჩენს აგრეთვე მალეინისა და ფუმარის მჟავების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებში; ეს უკანასკნელნი, როგორც იყო ნაჩვენები ზემოდ, ნაკლებად უარყოფითია მალეინის მჟავას შემთხვევაში. ორივე მჟავას ადსორბციული ქცევის ბოლო წლებში ჩატარებულმა კვლევებმა [93,94] გვიჩვენა, რომ მალეინის მჟავას მოლეკულა ადსორბირდება ელექტროდზე კარბოქსილის ორივე ჯგუფით, მაშინ როცა ფუმარის მჟავას (ტრანს იზომერის) მოლეკულა – ერთით (იგი განლაგებულია პერპენდიკულარულად ზედაპირის მიმართ). ეს მონაცემები მეტყველებენ ორმაგი ბმის განსხვავებულ განლაგებაზე ელექტროდის მიმართ: უფრო ახლოზე მალეინის მჟავას შემთხვევაში და უფრო დაშორებულზე ფუმარის მჟავას შემთხვევაში. მაშასადამე, ორმაგი ბმა მალეინის მჟავას

მოლეკულაში უფრო მისაწვდომია ჰიდრირების რეაქციისათვის, რაც გამოიხატება $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებს შორის არსებულ სხვაობაში. ეს უკანასკნელი შეიძლება უფრო შესაძრევი ყოფილიყო, მაგრამ აქ თავს იჩენს ის გარემოება, რომ ნეიტრალურ ფონებში არადისოცირებული მოლეკულების კონცენტრაცია ფუმარის მჟავას შემთხვევაში უფრო მაღალია. ეს განპირობებს სხვაობას დეპოლარიზატორის ბუნებაში: ნეიტრალურ ფონებში ფუმარის მჟავას შემთხვევაში ამ როლში მჟავას მოლეკულებიც გამოდიან, მაშინ როცა მალეინის მჟავას შემთხვევაში ძირითად დეპოლარიზატორს მონოანიონი წარმოადგენს. მჟავა ხსნარებში ($0,05M H_2SO_4$) არსებული შედარებით მცირე განსხვავება $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებში განპირობებულია, როგორც ჩანს, პროტონის დონორების მაღალი კონცენტრაციით, რის გამო ელექტროჰიდრირების სიჩქარე მაღალია როგორც ცის-, ასევე ტრანს-იზომერის შემთხვევაში.

განსხვავება სივცობრივ იზომერიაში განპირობებს აგრეთვე მალეინისა და ფუმარის მჟავების დიანიონების ელექტროჰიდრირების განსხვავებულ შესაძლებლობას. დიმალვატი წყალ-პირიდინის ფუძე ნარევეებში წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს (ნახ.19), მაშინ როცა დიფუმარატი მათ არ წარმოქმნის (ნახ.25). ამ მოვლენის მიზეზები დაკავშირებულია, ჩვენი აზრით, ცის- და ტრანს-იზომერების ადსორბციულ ქცევაში არსებულ ზემოდ აღნიშნულ განსხვავებაში. ორმაგი ბმა დიმალვატში უფრო მისაწვდომია არა მარტო ელექტრონთა გადატანისათვის, არამედ ასევე ფონის კათიონებთან ჰიდრატულად შეკრული წყლის მოლეკულების პროტონდონორული მოქმედებისათვის (ადრე იყო ნაჩვენები [41,95], რომ სწორედ ეს მოლეკულები წარმოადგენენ პროტონის დონორებს ანიონების ნეიტრალურ და ტუტე ხსნარებში ელექტროაღდგენისას). ამავე დროს დიფუმარატის ორმაგი ბმის ელექტროდისაგან დაშორებული განლაგება აძნელებს მის ჰიდრირებას ორმაგი შრის კათიონების ჰიდრატულ გარსში მყოფი წყლის მოლეკულების (პროტონის დონორების) რეაქციის ზონიდან დაშორების გამო (უნდა აღინიშნოს, რომ მეორე ტრანს-იზომერის – მეზაკონის მჟავას ქცევა პირიდინისა და წყლის ნარევეებში ანალოგიურია ნახ.25-ზე წარმოდგენილი სურათისა).

ჩანაცვლებული ჯგუფის არსებობა. უჯერი დიკარბონმჟავას მოლეკულაში ჩანაცვლებული ჯგუფის არსებობის გავლენის დახასიათება მის ელექტროქიმიურ ქცევაზე შეიძლება ფუმარისა და მეზაკონის (მეთილფუმარის) მჟავების ვოლტამპერომეტრიის შესწავლის შედეგების დახმარებით. მეზაკონის მჟავას მოლეკულაში ჩანაცვლებული მეთილის ჯგუფის არსებობა არ ახდენს შესამჩნევ გავლენას ორივე მჟავას კარბოქსილის ჯგუფის ურთიერთგავლენასა და K_a'' -ის სიდიდეებზე (ცხრილი 1). ამის გამო შედარებით ახლოსაა ერთმანეთთან ორივე მჟავას ხსნარებში არსებული $[H^+]$, $[H_2A]$, $[HA^-]$ -სა და $[A^{2-}]$ -ის სიდიდეები (ცხრილი 4). მჟავების ვოლტამპეროგრამები ყველა გამოყენებული ფონის ხსნარებში იდენტურია. ახლოსაა ერთმანეთთან აგრეთვე დიფუზიის კოეფიციენტებისა და i_{ox} -ის სიდიდეები. ამავე დროს ადგილი აქვს საკმაოდ შესამჩნევ განსხვავებას $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობებს შორის; მეზაკონის მჟავას შემთხვევაში ეს სიდიდეები 0,09-0,21ვ-ით უფრო უარყოფითია, ვიდრე ფუმარის მჟავას შემთხვევაში (ელექტროდისა და ფონის ბუნებისაგან დამოკიდებულებით). ელექტროჰიდრირების პროცესის გარკვეული გაძნელება მეზაკონის მჟავას შემთხვევაში დაკავშირებულია, ჩვენი აზრით, მეთილის ჯგუფის როგორც ჩამნაცვლებლის ბუნებასთან. როგორც ცნობილია, მეთილის ჯგუფს ელექტროდონორული თვისებები გააჩნია და ჯერადი ბმის გვერდით ჩანაცვლებისას იგი დონორულ ინდუქციურ ეფექტს ამჟღავნებს. ამასთან ერთად ადგილი აქვს თავისებურ ურთიერთქმედებას C-H ბმების σ -ელექტრონებსა და ორმაგი ბმების π -ელექტრონებს შორის – ე.წ. ჰიპერკონიუგაციის ეფექტს [50]. აღნიშნული ეფექტები იწვევენ შესაბამისი ჩანაცვლებული ჯგუფების შემცველი უჯერი ნაერთების მოლეკულების სტაბილიზაციას. სწორედ ეს გარემოება განაპირობებს, ჩვენი აზრით, იმ ფაქტს, რომ მეზაკონის მჟავას ელექტროჰიდრირება ხორციელდება უფრო უარყოფითი პოტენციალების უბანში, ვიდრე ფუმარის მჟავას ჰიდრირება.

ორმაგი ბმის განლაგება. იტაკონის მჟავას ვოლტამპერომეტრიის შესწავლის შედეგების შედარება დანარჩენი შესწავლილი უჯერი დიკარბონმჟავების შემთხვევაში არსებულ სურათთან გვიჩვენებს ორმაგი ბმის პოზიციის

მნიშვნელოვან როლს აღნიშნული მჟავების ელექტროქიმიურ ქცევაში. როგორც უკვე იყო ნაჩვენები მოცემული თავის IV.1.4 ნაწილში, იტაკონის მჟავა ყველა შესწავლილი ელექტროდის და ფონის შემთხვევაში წარმოქმნის მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღებს, მაშინ როცა მისი იზომერის – მეზაკონის მჟავას ვოლტამპეროგრამებზე ჰიდრირების პროცესის ტალღებიც წარმოიქმნება. ორმაგი ბმის განსხვავებული განლაგება ორივე მჟავას მოლეკულებში განაპირობებს მის განსხვავებულ პოლარიზაციას. მეზაკონის მჟავას მოლეკულაში ორმაგი ბმა, რომელიც განლაგებულია ნახშირბადის ორ ცენტრალურ ატომს შორის და პოლარიზებულია მეზობელი კარბოქსილის ჯგუფების მოქმედების შედეგად, უფრო მისაწვდომია ელექტროჰიდრირებისათვის, მაშინ როცა იტაკონის მჟავას მოლეკულაში ორმაგი ბმა გვერდით ჯაჭვშია განლაგებული და სუსტად არის პოლარიზებული. ეს გარემოება, ჩვენი აზრით, წარმოადგენს ელექტროჰიდრირების პროცესში იტაკონის მჟავას ინერტულობის ძირითად მიზეზს.

აღნიშნული იზომერული მჟავების მოლეკულებში ორმაგი ბმის განსხვავებული პოზიცია განაპირობებს აგრეთვე მათი დისოციაციის პროცესებს შორის არსებულ განსხვავებას. მეზაკონის მჟავას მოლეკულაში ორი კარბოქსილის ჯგუფის ურთიერთგავლენა ორმაგი ბმის ძირითად ჯაჭვში განლაგების გამო უფრო გამოხატულია, რასთანაც დაკავშირებულია დისოციაციის პირველი კონსტანტას მაღალი სიდიდე (ცხრილი 1). ამავე დროს იტაკონის მჟავას მოლეკულაში ორმაგი ბმის გვერდით ჯაჭვში განლაგების გამო კარბოქსილის ჯგუფების ინდუქციური ურთიერთგავლენა არ არის იმდენად მნიშვნელოვანი და K_a '-ს უფრო ნაკლები სიდიდე გააჩნია, ვიდრე მეზაკონის მჟავას (იტაკონის მჟავას K_a '-ის სიდიდე – $1,41 \cdot 10^{-4}$ უფრო ახლოსაა იტაკონის მჟავას ნაჯერი ანალოგის – მეთილქარვის მჟავას K_a '-ის სიდიდესთან: $7,41 \cdot 10^{-5}$ [32]). ორ იზომერულ მჟავაში კარბოქსილის ჯგუფების განსხვავებული სივრცობრივი განლაგება (ტრანს-განლაგება მეზაკონის მჟავას მოლეკულაში და ცის-განლაგება იტაკონის მჟავას მოლეკულაში) განაპირობებს შესამჩნევ სხვაობას ორივე მჟავას K_a '-ის სიდიდეებს შორის (ცხრილი 1). ცის-იზომერული მჟავების მონოანიონებში არსებული

მლიერი შიდამოლეკულური წყალბადური ბმის არსებობის გამო იტაკონის მჟავას K_a'' -ის საკმაოდ დაბალი მნიშვნელობა გააჩნია ($3,55 \cdot 10^{-6}$); იგი აგრეთვე ახლოსაა მეთილქარვის მჟავას K_a'' -ის სიდიდესთან ($2,29 \cdot 10^{-6}$). ამავე დროს ტრანს-იზომერის – მეზაკონის მჟავას მონოანიონის მჟავიანობა შესამჩნევად უფრო მაღალია ($1,77 \cdot 10^{-5}$). სხვაობა დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეებს შორის განაპირობებს აგრეთვე იონიზირებული და არაიონიზირებული ფორმების განსხვავებულ განაწილებას ორივე მჟავას ხსნარებში (ცხრილი 4). იტაკონის მჟავას განზავებულ ხსნარებში მის ძირითად ფორმას არადისოცირებული მოლეკულები წარმოადგენენ; წყალბადის იონთა კონცენტრაცია იტაკონის მჟავას მილიმოლურ ხსნარში თითქმის ორჯერ უფრო ნაკლებია, ვიდრე მეზაკონის მჟავას ანალოგიურ ხსნარებში. ამის გამო იტაკონის მჟავას ტალღებს შესამჩნევად უფრო მცირე სიმაღლე გააჩნია, ვიდრე მეზაკონის მჟავას მიერ წარმოქმნილ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღებს (Cu, Ta-სა და Pt-ის ელექტროდების შემთხვევაში).

ბმის ჯერადობა. აცეტილენდიკარბონმჟავას ვოლტამპერომეტრიის შესწავლის შედეგები, რომლებიც მოცემული თავის IV.1.5. ნაწილშია აღწერილი, მეტყველებენ იმაზე, რომ ბმის ჯერადობას დიდი მნიშვნელობა გააჩნია უჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროჰიდრირების პროცესების კინეტიკაში. ნაჩვენებია, რომ ეს უკანასკნელი სამმაგი ბმის შემცველი აცეტილენდიკარბონმჟავას შემთხვევაში ბევრად უფრო რთულია და უფრო მეტად არის დამოკიდებული ელექტროდისა და ხსნარის ბუნებაზე, ვიდრე ორმაგი ბმის შემცველი დიკარბონმჟავების შემთხვევაში. არსებული განსხვავების ერთერთ ძირითად მიზეზს წარმოადგენს, ჩვენი აზრით, სამმაგი ბმის $C \equiv C$ ზოგიერთი თავისებურება. IV.1.5. ნაწილში წარმოდგენილია აცეტილენდიკარბონმჟავას მალეინის მჟავამდე ელექტროაღდგენის მექანიზმი (რეაქციები (147)-(149)), რომლის პირველ სტადიას წარმოადგენს კარბოკათიონის წარმოქმნის რეაქცია (147) (სამმაგი ბმის π -ელექტრონებისა და პროტონის მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედების ხარჯზე). ანალოგიური რეაქცია წინ უძღვის აგრეთვე მალეინის მჟავას ქარვის მჟავამდე ელექტროჰიდრირების პროცესს: აქ ადგილი აქვს ორმაგი ბმის π -ელექტრონებისა და პროტონის მჟავურ-ფუძურ

ურთიერთქმედებას. უნდა გავითვალისწინოთ, რომ სამმაგი $C \equiv C$ ბმის ნახშირბადის ატომებს გააჩნია უფრო მაღალი ელექტროუარყოფითობა (მალიკენისა და ჯაფეს მიხედვით [62]) (ეს სიდიდე 3,29-ის ტოლია, მაშინ როცა ორმაგი ბმის $C = C$ ნახშირბადის ატომებისათვის ეს მნიშვნელობა 2,75-ის ტოლია [62]) sp -ჰიბრიდიზაციის გამო. აქედან გამომდინარე, სამმაგი ბმის π -ელექტრონები ნაკლები ფუძიანობით ხასიათდებიან და რეაქციის (147) სიჩქარე შედარებით ნაკლები უნდა იყოს. გასაგებია, რომ მალეინის მჟავას შემთხვევაში ანალოგიური ურთიერთქმედების სიჩქარე უფრო მაღალი იქნება, რაც გაადვილებს ელექტროჰიდრირების პროცესის განხორციელებას.

IV.2. ნაჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ჩვენს სამუშაოში შესწავლილია ნაჯერი დიკარბონმჟავების ჰომოლოგიური რიგის პირველი ხუთი წარმომადგენლის – მჟაუნმჟავას, მალონის, ქარვის, გლუტარისა და ადიპინის მჟავების ვოლტამპერომეტრია სხვადასხვა კათოდებზე და სხვადასხვა გარემოში.

ჩვენი კვლევის შედეგები გვიჩვენებენ, რომ ყველა შესწავლილი ელექტროდის შემთხვევაში ნაჯერი დიკარბონმჟავები 0,1M NaClO₄-ში წარმოქმნიან კარგად გამოხატულ ტალღებს (ნახ.38). ამ უკანასკნელთა $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია: -0,95 – -1,06ვ (Cu), -1,5 – -1,52ვ (Cd), -0,74 – -0,76ვ (Ni), -0,47 – -0,49ვ (Pt), -1,21 – -1,29ვ (Sn-Cd 80%Sn-ით), -1,43 – -1,45ვ (Cd-Cu 28%Cu-ით). ყველა შემთხვევაში შეიმჩნევა სწორხაზოვანი დამოკიდებულება $i_{\text{ფვ}}$ – \sqrt{v} , რაც

მეტყველებს პროცესის განხორციელებაზე დიფუზიურ რეჟიმში. მჟაუნმჟავას შემთხვევაში დაფიქსირებულია აგრეთვე კარგად გამოხატული დენის პიკების შემცველი ქრონოვოლტამპეროგრამები (სპილენძის ელექტროდზე), რამაც მოგვცა საშუალება სიჩქარის კონსტანტას k_s -ის გათვლისა (განტოლების (32) დახმარებით); იგი $4 \cdot 10^{-6}$ სმ/წმ-ის ტოლია.

ნაჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროქომიური ქცევა შესწავლილია აგრეთვე წყალ-ორგანულ ბინარულ სისტემებში. ორგანული კომპონენტის დამატება იწვევს მჟავების ტალღების სიმაღლის თანდათანობით შემცირებას; ეს უკანასკნელი დამოკიდებულია გამხსნელის ბუნებაზე მწკრივში: დიმეთილფორმამიდი $>$ ეთანოლი $>$ აცეტონი $>$ აცეტონიტრილი. წყლის ნარევეებში აცეტონთან და აცეტონიტრილთან მჟავების ტალღების სიმაღლის შემცირება ორგანული კომპონენტის $\geq 40\%$ (მოც.) შემცველობისას სუსტად არის გამოხატული. ეს ფაქტები მეტყველებენ ნარევის სიბლანტის ზრდის მნიშვნელოვან წვლილზე (ორგანული კომპონენტის შემცველობის გაზრდისას) პროცესის სიჩქარის შემცირებაში. $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ნარევეებში ორგანული კომპონენტის კონცენტრაციის 60%-მდე (მოც.) გაზრდისას გადაიხრება უფრო უარყოფითი პოტენციალების უბანში 0,02–0,22ვ-ით (გამხსნელისა და მჟავას ბუნებისაგან დამოკიდებულებით). პირიდინისა და წყლის ნარევეების შემთხვევაში ორგანული კომპონენტის უკვე ძალიან მცირე დანამატები (0,0005–0,001M) იწვევენ ნაჯერი დიკარბონმჟავების ტალღების სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას და $E_{1/2}$ -ის

სიდიდის გადახრას უფრო უარყოფითი პოტენციალების მიმართულებით. ეს მოვლენები შეიმჩნევა პირიდინის შემდეგ კონცენტრაციებამდე: 0,002M (მალონის მჟავა და მჟაუნმჟავა), 0,0005–0,001M (ქარვის, გლუტარისა და ადიპინის მჟავები). აღნიშნული კონცენტრაციების ზემოდ $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეები მხოლოდ მცირედ იცვლება.

ნაჯერი დიკარბონმჟავების ვოლტამპერომეტრიის სხვადასხვა ელექტროდებზე და სხვადასხვა გარემოში შესწავლის შედეგები მეტყველებენ იმაზე, რომ ყველა შემთხვევაში ერთადერთ ელექტროდულ პროცესს წყალბადის იონთა განმუხტვა წარმოადგენს. ამას შემდეგი ექსპერიმენტული ფაქტები ადასტურებენ: 1) მჟავების ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ახლოსაა (ან ემთხვევა) 0,0005M H_2SO_4 -ის შემცველ 0,1M NaClO_4 -ში შესაბამის ელექტროდებზე

დაფიქსირებული ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებთან; 2) H_2SO_4 -ის მცირე დანამატები იწვევენ ტალღების სიმაღლის კანონზომიერ ზრდას; 3) პირიდინის მცირე დანამატები იწვევენ დიკარბონმჟავების ტალღების სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას, რაც დაკავშირებულია პროტონის რაოდენობრივ გადასოლვატაციასთან და მჟავების დისოციაციის ინტენსიფიკაციასთან; როგორც ჩვენი შედეგები მეტყველებენ, პირიდინის $\geq 0,002M$ შემცველობისას მიიღწევა $H_2C_2O_4$ -სა და მისი ჰომოლოგების სრული დისოციაცია პირველ საფეხურზე, ხოლო პირიდინის სანტიმოლური კონცენტრაციის პირობებში ყველა განხილული დიკარბონმჟავა მთლიანად დისოცირებულია (ლაპარაკია მჟავების მილიმოლურ ხსნარებზე); 4) Cd -ის შენადნობებში Sn -თან და Ni -თან ამ უკანასკნელთა შემცველობის ზრდა იწვევს მჟავების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეების გადახრას ნაკლებად უარყოფით მხარეს (ასე, მაგალითად, ეს სიდიდეები, რომლებიც Cd -ის ელექტროდის შემთხვევაში $-1,5 - -1,52V$ -ის ტოლია, 80% Sn -ის შემცველ $Cd-Sn$ შენადნობის ელექტროდის შემთხვევაში $-1,21 - -1,29V$ -ს უდრის); ამავე დროს $Cd-Hg$ -სა და $Cd-In$ -ის ელექტროდების შემთხვევაში შენადნობის შედგენილობის ცვლილება არ იწვევს ამგვარ მოვლენებს.

სამუშაოში წარმოდგენილი მასალა გვაძლევს საშუალებას არა მარტო ნაჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ქცევის თავისებურებებზე მსჯელობისა, არამედ აგრეთვე მათი როგორც სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის პროცესების პარამეტრების დადგენისა. თავში III (ცხრილები 4 და 5) რაოდენობრივად არის გაანალიზებული მოცემული მჟავების ჰომოლოგიური რიგის პირველი ხუთი წარმომადგენლის დისოციაციის თავისებურებები.

IV.3. ჰიდროქსიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა

ადრე უკვე იყო აღნიშნული, რომ ჩვენი კვლევის ფარგლებში შესწავლილია ჰიდროქსიკარბონმჟავების ჯგუფის ორი წარმომადგენელი – ორფუძიანი D -ლავინის მჟავა და სამფუძიანი ლიმონის მჟავა.

ყველა შესწავლილ ელექტროდზე აღნიშნული მჟავები წარმოქმნიან კარგად გამოხატულ ტალღებს (ნახ. 39 და 40), რომელთა $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები 0,1M NaClO₄-ში ტოლია: -1,06ვ (Ta), -0,96ვ (Cu), -1,64 - -1,65ვ (Cu-Hg), -1,26ვ (Cd-Sn 80% Sn-ით), -1,44ვ (Cd-In 1% In-ით), -1,55 - -1,58ვ (Cd-Hg 1-10% Hg-ით). ამ ტალღების ზღვრული დენების სიდიდეები ემორჩილებიან წრფივ დამოკიდებულებას $i_{\text{ზღვ}} - \sqrt{\omega}$ (დიფუზიური რეჟიმი).

ორგანული კომპონენტის შემცველობის ზრდა წყალ-ორგანულ ბინარულ ნარევებში იწვევს D-ღვინისა და ლიმონის მჟავების ტალღების სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას, რომელიც უფრო გამოხატულია სისტემებში წყალი-ეთანოლი და წყალი-დიმეთილფორმამიდი და ნაკლებად – წყლის ნარევებში აცეტონთან და აცეტონიტრილთან. ეს მოვლენები მიუთითებენ ნარევების სიბლანტის ზრდის მაინჰიბირებელ გავლენაზე პროცესის სიჩქარეზე. $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ორგანული კომპონენტის შემცველობის გაზრდისას უფრო უარყოფით მხარეს გადაიხრება. პირიდინის მცირე დანამატები (0,0005–0,001M) იწვევენ ორივე მჟავას ტალღების სწრაფ ვარდნას და $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობების უფრო უარყოფით მხარეს სწრაფ გადახრას. როცა პირიდინის შემცველობა 0,002M-ს აღემატება, ტალღების სიმაღლე პრაქტიკულად არ იცვლება, ხოლო $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა გადახრა უფრო უარყოფით მხარეს ასევე ნაკლებად არის გამოხატული.

ჩვენი ექსპერიმენტული მასალა გვიჩვენებს, რომ D-ღვინისა და ლიმონის მჟავების ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ახლოსაა წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებთან (ან ემთხვევა ამ უკანასკნელებს) შესაბამისი ლითონებისათვის 0,0005M H₂SO₄-ის შემცველ 0,1M NaClO₄-ში. ამის გარდა, აღნიშნული ჰიდროქსიკარბონმჟავების ტალღების სიმაღლე ხსნარში

გოგირდმჟავას მცირე დანამატების შეტანისას კანონზომიერად იზრდება, ხოლო პირიქით, იწვევენ ტალღების სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას. ყურადღებას იქცევს აგრეთვე აღნიშნული ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა დამოკიდებულება Cd-ის შენადნობებისაგან დამზადებული ელექტროდების შედგენილობისაგან. შენადნობებში Cd- Sn და Cd-Ni კალასა და ნიკელის შემცველობის ზრდა იწვევს $E_{1/2}$ -ის სიდიდეების შესამჩნევ გადახრას

ნაკლებად უარყოფითი პოტენციალების უბანში. Cd-Hg-სა და Cd-In-ის ელექტროდებში Hg-სა და In-ის შემცველობის გაზრდისას კი შეიმჩნევა ნახევარტალღის პოტენციალის სიდიდეთა მხოლოდ მცირე ცვლილება. ყველა აღწერილი ექსპერიმენტული ფაქტები მეტყველებენ იმაზე, რომ D-ღვინისა და ლიმონის მჟავების ტალღები წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს შეესაბამება.

D-ღვინისა და ლიმონის მჟავები წარმოადგენენ შესაბამისად ორ- და სამფუძიან სუსტ ორგანულ მჟავებს, რომელთა დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურების კონსტანტები შედარებით ახლოსაა ერთმანეთთან. ამიტომ ჩვენს სამუშაოში განხილულია არა მარტო მათი ელექტროქიმიური ქცევის, არამედ აგრეთვე მათი დისოციაციის პროცესების თავისებურებები (თავი III, ცხრილები 4 და 6).

IV.4. ბენზოლპოლიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა

ჩვენს სამუშაოში, როგორც უკვე იყო ნახსენები, განხილულია ბენზოლპოლიკარბონმჟავების ჯგუფის ოთხი წარმომადგენლის – ტრიმელიტის, ტრიმეზინის, პირომელიტისა და მელიტის მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა.

ყველა შესწავლილი ელექტროდისა და ფონის შემთხვევაში ბენზოლპოლიკარბონმჟავები წარმოქმნიან კარგად გამოხატულ ტალღებს (ნახ.41-ზე ნაჩვენებია ოთხივე მჟავას ვოლტამპეროგრამა Ta-სა და Cu-Hg-ის ელექტროდებზე 0,1M NaClO₄-ში). ყველა შესწავლილ ელექტროდზე, Cu-Hg-ის ელექტროდის გარდა, მჟავები წარმოქმნიან ერთ ტალღას, რომლის $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები ოთხივე მჟავასათვის ახლოსაა ერთმანეთთან (მაგალითად, Ta-ის ელექტროდის შემთხვევაში $E_{1/2} = -1,07 - -1,09$ ვ, ხოლო Cu-ის ელექტროდის

შემთხვევაში $E_{1/2} = -0,98 - -1,09$ ვ). Cu-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევაში ტრიმელიტის, ტრიმეზინის და პირომელიტის მჟავები წარმოქმნიან ორ ტალღას; პირველი ტალღის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია $-1,17$ ვ-სა (ტრიმელიტის მჟავა), $-1,50$ ვ (ტრიმეზინის მჟავა) და $-1,04$ ვ-სა (პირომელიტის მჟავა), ხოლო მეორე

ტალღის $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები ტოლია შესაბამისად -1,62ვ, -1,69ვ და -1,56ვ. მელიტის მჟავა Cu-Hg-ის ელექტროდზე წარმოქმნის მხოლოდ ერთ ტალღას, რომლის $E_{1/2} = -1,50$ ვ. ყველა შემთხვევაში, ტრიმეზინის მჟავას პირველი ტალღის გარდა Cu-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევაში, ტალღების ზღვრული დენები ემორჩილება წრფივ დამოკიდებულებას $i_{\text{ზღვ}} - \sqrt{t}$ (ტრიმეზინის მჟავას აღნიშნული პირველი ტალღის სიმაღლე ელექტროდის ბრუნვის სიჩქარის გაზრდისას მკვეთრად მცირდება).

ორგანული კომპონენტის შემცველობის ზრდა წყლის ნარეგებში დაბალფუძიან ორგანულ გამხსნელებთან იწვევს, როგორც სხვა განხილული მჟავების შემთხვევებში, ზღვრული დენების სიდიდეების თანდათანობით შემცირებას, ხოლო $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები ამ დროს უფრო უარყოფითი პოტენციალების უბანში გადაიხრება. მაღალფუძიანი პირიდინის მცირე დანამატები იწვევენ $i_{\text{ზღვ}}$ -ის სიდიდეთა მკვეთრ ვარდნას; როცა პირიდინის კონცენტრაცია აღწევს 0,001M (ტრიმეზინის მჟავას შემთხვევაში) და 0,002M (ტრიმელიტის მჟავა), მიიღწევა $i_{\text{ზღვ}}$ -ის სიდიდის სტაბილიზაცია. პირომელიტის მჟავას შემთხვევაში ეს სტაბილიზაცია მიიღწევა პირიდინის კონცენტრაციის 0,002-0,005M ინტერვალში, რის შემდეგ იწყება $i_{\text{ზღვ}}$ -ის სიდიდეთა თანდათანობითი ზრდა. მელიტის მჟავას შემთხვევაში პირიდინის დამატება 0,003M-მდე იწვევს ზღვრული დენის სწრაფ შემცირებას, რის შემდეგ პირიდინის 0,005M-მდე მათი ცვლილება უმნიშვნელოა, ხოლო პირიდინის შემცველობის შემდგომი ზრდა იწვევს $i_{\text{ზღვ}}$ -ის სიდიდის თანდათანობით ზრდას და სტაბილიზაციას 0,01M პირიდინის შემდეგ. $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები ოთხივე მჟავას შემთხვევაში ჯერ სწრაფად იხრება უფრო უარყოფითი პოტენციალების მიმართულებით, რის შემდეგაც შეიმჩნევა ამ მნიშვნელობების გარკვეული სტაბილიზაცია ($i_{\text{ზღვ}}$ -ის სიდიდეთა სტაბილიზაციის შესაბამის პირიდინის კონცენტრაციების უბანში).

ჩვენი ექსპერიმენტული შედეგები მოწმობენ იმას, რომ ოთხივე ბენზოლპოლიკარბონმჟავას ვოლტამპერომეტრული ქცევა ერთმანეთის იდენტურია. შევჩერდეთ, უპირველეს ყოვლისა, აღნიშნული მჟავების ელექტროქიმიურ ქცევაზე Ta-სა და Cu-ის ელექტროდებზე, სადაც ყველა

შემთხვევაში ერთი ტალღა შეინიშნება. როგორც უკვე იყო ნაჩვენები ზემოდ, ამ ტალღის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ახლოსაა ერთმანეთთან და პრაქტიკულად ემთხვევა Ta-სა და Cu-ის ელექტროდების შემთხვევაში არსებულ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღების $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობებს. ამის გარდა, აღნიშნული ტალღების სიმაღლე ხსნარში H_2SO_4 -ის მცირე დანამატების შეტანისას კანონზომიერად იზრდება. Ta-სა და Cu-ის ელექტროდებზე არსებული ბენზოლპოლიკარბონმჟავების ტალღების სიმაღლე იზრდება მწკრივში: ტრიმეზინის მჟავა < ტრიმელიტის მჟავა < პირომელიტის მჟავა < მელიტის მჟავა (ნახ.41); ზუსტად ასევე იზრდება ამ მჟავების დისოციაციის პირველი კონსტანტას მნიშვნელობები (ცხრილი 2) (როგორც უკვე იყო ნაჩვენები, სუსტი ორგანული მჟავების განზავებულ ხსნარებში სწორედ დისოციაციის პირველ საფეხურს შეაქვს ძირითადი წვლილი წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში). მაღალფუძიანი პირიდინის მცირე დანამატების შეტანა იწვევს ბენზოლპოლიკარბონმჟავების ტალღების სიმაღლის მკვეთრ ვარდნას და $E_{1/2}$ -ის სიდიდეების ასევე მკვეთრ გადახრას უარყოფით მხარეს. ჩამოთვლილი ექსპერიმენტული მონაცემები მეტყველებენ იმაზე, რომ Ta-სა და Cu-ის ელექტროდების შემთხვევაში ბენზოლპოლიკარბონმჟავების ტალღები წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს შეესაბამება. იგივე შეიძლება ითქვას მელიტის მჟავას ტალღაზე Cu-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევაში (ნახ.41, მრუდი 4') და აგრეთვე ტრიმელიტის, ტრიმეზინის და პირომელიტის მჟავების მეორე ტალღებზე იმავე ელექტროდის შემთხვევაში: ყველა ეს ტალღა ხასიათდება იგივე ექსპერიმენტული მონაცემებით, რომლებიც ზემოდ არის აღწერილი. ნახ.41-დან ჩანს, რომ ტრიმელიტის, ტრიმეზინის და პირომელიტის მჟავები Cu-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევაში წარმოქმნიან პირველ ტალღებს (ტრიმეზინის მჟავას შემთხვევაში ამ ტალღას დენის პიკის ფორმა გააჩნია). როგორც უკვე იყო აღნიშნული ზემოდ, ადრე ჩატარებულ პოლაროგრაფიულ კვლევებში [18-20] არ იყო იდენტიფიცირებული ტრიმელიტისა და პირომელიტის მჟავების ელექტროაღდგენის პროდუქტის ბუნება. ჩვენი მონაცემებიდან გამომდინარე ასევე ძნელია დასკვნის გაკეთება იმაზე, თუ რა პროცესს შეესაბამება აღნიშნული

პირველი ტალღები და რატომ არ წარმოიქმნება ეს ტალღა მელიტის მჟავას შემთხვევაში. ლიტერატურაში ცნობილია მხოლოდ ბენზოლდიკარბონმჟავების – ფტალის მჟავების ელექტროაღდგენის პროცესები. [96]-ში აღწერილია იზოფტალის მჟავას აღდგენა მ-ოქსიმეთილბენზილის სპირტამდე 82%-იანი გამოსავლით, ხოლო [97]-ში – ფტალის მჟავას ელექტროაღდგენა 2-ციკლოჰექსენ-1,2-დიკარბონმჟავამდე 78%-იანი გამოსავლით. საინტერესოა, რომ ელექტრონის გადატანა ხდება პირველ შემთხვევაში კარბოქსილის ჯგუფზე, ხოლო მეორე შემთხვევაში – ბენზოლის ბირთვზე. არ არის გამორიცხული, რომ ტრიმელიტის, ტრიმეზინის და პირომელიტის მჟავების ვოლტამპეროგრამებზე Cu-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევაში არსებული პირველი ტალღები შეესაბამება რომელიმე ანალოგიურ აღდგენით პროცესს.

ოთხივე შესწავლილი ბენზოლპოლიკარბონმჟავას დისოციაციის პროცესების თავისებურებები რაოდენობრივად არის დახასიათებული თავში III (ცხრილები 6 და 7).

თავი V

ვოლტამპერომეტრული მონაცემებით სუსტი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრის ზოგიერთი საკითხის შესახებ

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ჩვენს მიერ სუსტი ორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლის შედეგად მიღებული ვრცელი ექსპერიმენტული მასალა გვაძლევს საშუალებას, რათა განვიხილოთ აღნიშნული მჟავების (როგორც მრავალფუძიანის, ასევე ერთფუძიანის) დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრისა თუ შეფასების საკითხი ვოლტამპერომეტრული მონაცემების დახმარებით. ამ უკანასკნელის უფრო საფუძვლიანი განხილვისათვის საჭირო იყო დამატებითი ექსპერიმენტული მასალა სუსტი ერთფუძიანი ორგანული და არაორგანული მჟავების ელექტროქიმიურ ქცევასთან დაკავშირებით. მოცემულ თავში წარმოდგენილია აღნიშნული მჟავების ვოლტამპერომეტრიის კვლევის შედეგები, რასაც მოყვება მათი და მრავალფუძიანი არაორგანული მჟავების დისოციაციის კონსტანტების სხვადასხვა ვოლტამპერომეტრული მეთოდით განსაზღვრისა ან შეფასების საკითხზე მსჯელობა.

V.1. ჰალოგენმმარმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა

მყარ ელექტროდებზე

ზემოთ უკვე იყო აღნიშნული, რომ ჩვენს სამუშაოში შესწავლილია სამი ქლორმმარმჟავას (მონო-, დი- და ტრიქლორმმარმჟავები), ბრომმმარმჟავასა და იოდმმარმჟავას ვოლტამპერომეტრია სხვადასხვა მყარ ელექტროდზე (პოლაროგრაფიულ პირობებში ამ მჟავების ქცევა, როგორც უკვე იყო აღნიშნული, საკმაოდ დაწვრილებით არის შესწავლილი სხვა ავტორების მიერ).

V.1.1. ქლორმმარმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა

მყარ ელექტროდებზე

ქლორმმარმჟავა. ყველა შესწავლილ ელექტროდზე ქლორმმარმჟავა წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს (ნახ. 42,43), რომელთა $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეები ემორჩილება წრფივ დამოკიდებულებას $i_{\text{ზღ}} - \sqrt{\omega}$. ცხრილში 20 წარმოდგენილია პროცესის $E_{1/2}$ -ის, E_p -სა (მჟავა წარმოქმნის აგრეთვე კარგად გამოხატული დენის პიკების შემცველ ქრონოვოლტამპეროგრამებს) და $\lg k_s$ -ის სიდიდეები (ეს უკანასკნელნი განტოლების (32) დახმარებით არის გათვლილი).

ცხრილი 20

ქლორმმარმჟავას აღდგენის კინეტიკური პარამეტრები სხვადასხვა

მყარ ელექტროდზე 0,1M NaClO₄-ში

ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	$-E_p, \text{ვ}$	$-\lg k_s, \text{სმ/წმ}$
Pt	0,46	0,58	2,30
Cu	0,93	1,22	4,97
Ta	1,02	1,39	4,59
Cu-Hg	1,61	-	-
Cd	1,54	-	-
Cd-Sn (0,1%Sn)	1,42	1,68	6,98
Cd-Sn (20%Sn)	1,31	1,52	6,65
Cd-Sn (40%Sn)	1,26	1,51	6,75
Cd-Sn (80%Sn)	1,25	1,50	7,05
Cd-In (2%In)	1,41	1,64	9,37
Cd-In (5%In)	1,42	1,65	8,83
Cd-Ni (1%Ni)	1,27	1,40	5,65
Cd-Ni (2%Ni)	1,23	1,38	5,83
Cd-Hg (15%Hg)	1,49	1,69	10,09
Cd-Hg (20%Hg)	1,49	1,67	9,95

ცხრილში მოყვანილი $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ახლოსაა წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებთან შესაბამისი მეტალებისათვის (ან ემთხვევა მათ). ხსნარში H_2SO_4 -ის მცირე დანამატების შეტანა იწვევს ქლორმმარმუხვას ტალღების სიმაღლის კანონზომიერ ზრდას. Cd-Sn-სა და Cd-Ni-ის ელექტროდებში Sn-სა და Ni-ის შემცველობის ზრდა იწვევს $E_{1/2}$ -ისა და E_p -ის სიდიდეთა შესამჩნევ გადახრას ნაკლებად უარყოფით უბანში (ცხრილი 20 და

ნახ.43). ინდიუმთან და ვერცხლისწყალთან Cd-ის შენადნობებში In-სა და Hg-ის შემცველობის ცვლილებით გამოწვეული $E_{1/2}$ -ისა და E_p -ის ცვლილება უმნიშვნელოა. ყველა ჩამოთვლილი ექსპერიმენტული ფაქტი მიუთითებს იმაზე, რომ ქლორმმარმჟავას ტალღები წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს შეესაბამება. ამას ადასტურებს აგრეთვე k_s -ის სიდიდეები Pt-ის, Cu-სა და Ta-ის ელექტროდების შემთხვევაში და ამ სიდიდეების ცვლილება Cd-ის შენადნობების ბუნებისაგან დამოკიდებულებაში. ცხრილიდან 20 ჩანს, რომ k_s -ის მაქსიმალური სიდიდეები Cd-Ni-ის შენადნობების შემთხვევაში შეიმჩნევა, ხოლო მინიმალური – Cd-In-სა და Cd-Hg-ის სისტემების შემთხვევაში (რაც დამახასიათებელია წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესისათვის მოცემულ ლითონებზე).

როგორც ნახ.42-დან ჩანს, Cu-სა და Cu-Hg-ის ელექტროდების შემთხვევაში ქლორმმარმჟავას პოლარიზაციულ მრუდებზე შეიმჩნევა ცუდად გამოხატული პირველი ტალღები, რომლებიც, ჩვენი აზრით, მჟავას დეჰლორირების ძნელად მიმდინარე პროცესს (რეაქცია (7)) შეესაბამება (ეს პროცესი, როგორც სხვა ავტორების მიერ უკვე იყო ნაჩვენები, ქლორმმარმჟავასათვის ნაკლებად დამახასიათებელია).

ქლორმმარმჟავას ვოლტამპერომეტრული ქცევა შერეულ გარემოში დამახასიათებელია წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესისათვის. წყლის ნარევებში აცეტონთან, ეთანოლთან, დიმეთილფორმამიდთან ორგანული კომპონენტის შემცველობის ზრდა იწვევს ტალღის სიმაღლის თანდათანობით შემცირებას, რომელიც უფრო გამოხატულია სისტემებში წყალი-ეთანოლი და წყალი-დიმეთილფორმამიდი და ნაკლებად – წყლისა და აცეტონის ნარევებში. ამას მოსდევს $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა გარკვეული გადახრა უფრო უარყოფით მხარეს.

პირიდინის მცირე რაოდენობათა დამატებას თან მოსდევს ტალღის სიმაღლის სწრაფი ვარდნა და $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა ასევე სწრაფი გადახრა უარყოფით მხარეს.

დიქლორმმარმჟავა. ამ მჟავას ელექტროქიმიური ქცევა საგრძნობლად განსხვავდება ქლორმმარმჟავას ქცევისაგან. დიქლორმმარმჟავა წარმოქმნის არა მარტო წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღებს, არამედ ასევე მჟავას ელექტროქიმიური დექლორირების პროცესის ტალღებს. ნახ.44-დან ჩანს, რომ აღნიშნული მჟავა 0,1M NaClO₄-ში წარმოქმნის ერთ ტალღას Ta-სა და Cu-Hg-ის ელექტროდებზე და ორ ტალღას Cu-ის ელექტროდზე. ამავე დროს 0,1M KI-ში პირველი ტალღა Cu-ის ელექტროდის შემთხვევაში არ წარმოიქმნება.

დიქლორმმარმჟავას ყველაზე მაღალი და კარგად გამოხატული პირველი ტალღები 0,1M NaClO₄-ში შეიმჩნევა Cd-Cu-ის შენადნობების ელექტროდებზე (28-50%Cu) (ნახ.45). მაგრამ ამ შემთხვევაშიც პირველი ტალღები 0,1M KI-ში არ წარმოიქმნება. H₂SO₄-ის მცირე დანამატების შეტანა (მრუდი 2) იწვევს პირველი ტალღის სიმაღლის შემცირებას და მისი ფორმის შეცვლას. დიქლორმმარმჟავა წარმოქმნის კარგად გამოხატულ, მაგრამ დაბალ პირველ ტალღებს ასევე Cd-ის შენადნობებზე Ni, In და Ag-თან (0,1M KI-ში ეს ტალღები ასევე არ წარმოიქმნება). ცხრილში 21 წარმოდგენილია დიქლორმმარმჟავას E_{1/2}-ის მნიშვნელობები 0,1M NaClO₄-ში სხვადასხვა ელექტროდებისათვის.

ცხრილი 21

დიქლორმმარმჟავას E_{1/2}-ის სიდიდეები სხვადასხვა
მყარი ელექტროდისათვის 0,1M NaClO₄-ში

ელექტროდი	-E _{1/2,3}	ელექტროდი	-E _{1/2,3}	ელექტროდი	-E _{1/2,3}
Ta	1,03	Cd-Ni		Cd-In	
		0,2%Ni		5%In	
Cu		I ტალღა	0,74	I ტალღა	0,74
I ტალღა	0,60	II ტალღა	1,31	II ტალღა	1,46
II ტალღა	0,99	1%Ni			
		I ტალღა	0,74	Cd-Ag	
Cd-Cu		II ტალღა	1,24	5%Ag	
28%Cu		2%Ni		I ტალღა	0,73
I ტალღა	0,68	I ტალღა	0,73	II ტალღა	1,54
	1,24		1,20		

II ტალდა 50%Cu	0,69	II ტალდა		Cd-Sn	1,33
I ტალდა	1,21	Cd-Hg	1,48	20%Sn	1,28
II ტალდა		20%Hg		40%Sn	1,24
				60%Sn	

დიქლორმმარმჟავას ერთადერთ ტალდას Ta-ის, Cu-Hg-ის, Cd-Sn-სა და Cd-Hg-ის ელექტროდების შემთხვევაში (და აგრეთვე 0,1M KI-ის შემთხვევაში ყველა ელექტროდისათვის არსებულ ტალღებს) აქვს $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები, რომლებიც ძალიან ახლოსაა შესაბამისი მეტალების შემთხვევაში წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებთან. H_2SO_4 -ის მცირე დანამატები იწვევენ აღნიშნული ტალღების კანონზომიერ ზრდას. აქედან გამომდინარე, დიქლორმმარმჟავას ტალღები აღნიშნულ მეტალებზე 0,1M $NaClO_4$ -ში (და ყველა

ელექტროდზე 0,1M KI-ში) წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს შეესაბამება. იგივე ითქმის აგრეთვე დანარჩენ ელექტროდებზე არსებულ მეორე ტალღებზე. ისინი ასევე ამჟღავნებენ ზემოდ ჩამოთვლილ თვისებებს და ამასთან ერთად კიდევ ერთ წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესისადმი დამახასიათებელ თვისებას: Sn-სა და Ni-ის შემცველობის ზრდა Cd-Sn-სა და Cd-Ni-ის ელექტროდებში იწვევს მეორე ტალღის Cd-Ni-სა და ერთადერთი ტალღის Cd-Sn-ის სისტემებში $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა გადახრას ნაკლებად უარყოფით მხარეს.

მაშასადამე, მხოლოდ დიქლორმმარმჟავას პირველი ტალღები შეესაბამება მისი ელექტროდექლორირების პროცესს.

აღნიშნული პროცესი შესწავლილია აგრეთვე შერეულ გარემოში (Cd-Cu-ის ელექტროდის მაგალითზე, სადაც დექლორირების ტალღა ყველაზე კარგად არის გამოხატული). წყლის ნარევეებში აცეტონთან, ეთანოლთან და დიმეთილფორმამიდთან ორგანული კომპონენტის შემცველობის ზრდა იწვევს აღნიშნული ტალღის სიმაღლის შესამჩნევ შემცირებას, რომელიც უკეთესად გამოხატულია უფრო ბლანტ სისტემებში წყალი-ეთანოლი და წყალი-დიმეთილფორმამიდი. $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა ცვლილება ორგანული კომპონენტის შემცველობის გაზრდისას შედარებით სუსტად არის გამოხატული (0,05-0,13-ის ტოლი გადახრა უფრო უარყოფით მხარეს).

პირიდინის მცირე დანამატები იწვევენ დექლორირების პროცესის ტალღის სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას პირიდინის მილიმოლურ კონცენტრაციამდე; ამ უკანასკნელის შემდგომი ზრდის პირობებში ადგილი აქვს ტალღის სიმაღლის უფრო სუსტ შემცირებას. ერთობ უჩვეულოა ის გარემოება, რომ ზღვრული დენის აღწერილ შემცირებას არ მოსდევს $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა მკვეთრი გადახრა

უფრო უარყოფით მხარეს (როგორც სხვა განხილული მჟავების შემთხვევაში): პირიდინის კონცენტრაციის 0,05M-მდე გაზრდისას $E_{1/2}$ -ის სიდიდე მხოლოდ 0,03ვ-ით იხრება უფრო უარყოფითი პოტენციალების მიმართულებით.

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, დიქლორმმარმჟავას პირველი ტალღების $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეები იჩენენ შესამჩნევ დამოკიდებულებას ელექტროდის ბუნებისაგან. $i_{\text{ზღ}}$ -ის მაქსიმალური მნიშვნელობები შეიმჩნევა Cd-Cu-ის შენადნობების შემთხვევაში (ნახ.45), რაც მეტყველებს იმაზე, რომ აქ მიიღწევა დიქლორმმარმჟავას სრული დექლორირება და $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდე წარმოადგენს რეაქციის:



i_d -ის მნიშვნელობას. ლევიჩის განტოლების დახმარებით გათვლილია დიქლორმმარმჟავას დიფუზიის კოეფიციენტი, რომელიც $1,0 \cdot 10^{-5} \text{მ}^2/\text{წმ}$ -ის ტოლია. დანარჩენ ელექტროდებზე (სადაც პირველი ტალღები შეინიშნება) ადგილი აქვს დიქლორმმარმჟავას ნაწილობრივ დექლორირებას. ასე, მაგალითად, Cd-Ni-ის შენადნობების ელექტროდების შემთხვევაში რეაქციაში მონაწილე ელექტრონების რაოდენობა (რომელიც ლევიჩის განტოლების დახმარებით არის გათვლილი) ორის ტოლია; მაშასადამე, მოცემულ შემთხვევაში ელექტროდულ პროცესს შემდეგი რეაქცია წარმოადგენს:



საკითხები, დაკავშირებული ელექტროქიმიური დეჰალოგენირების პროცესზე ჰალოგენის ატომის ბუნების, მჟავების მოლეკულებში არსებული ჰალოგენების ატომების რაოდენობის, ელექტროდის, ფონის ელექტროლიტისა და გარემოს გავლენასთან, განხილულია მოცემული თავის V.1.4. ნაწილში.

ტრიქლორმმარმჟავა. როგორც ჩვენი ექსპერიმენტული შედეგები მოწმობენ, ტრიქლორმმარმჟავა მონო- და დიქლორმმარმჟავებთან შედარებით ყველაზე გამოხატულ ვოლტამპერომეტრულ აქტიურობას ამჟღავნებს: ყველა შესწავლილ ელექტროდზე იგი წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს. ნახ.46-ზე ნაჩვენებია მჟავას ვოლტამპეროგრამები სხვადასხვა ინდივიდუალური მეტალებისაგან დამზადებულ ელექტროდებზე და სხვადასხვა ფონში. ნახ.47-ზე წარმოდგენილია Cu-Hg-ის ელექტროდზე რეგისტრირებული

ვოლტამპეროგრამები, ხოლო ნახ.48-ზე – ტრიქლორმმარმჟავას ვოლტამპეროგრამები Cd-Cu-ის ელექტროდების შემთხვევაში. ნახატებიდან ჩანს, რომ მჟავას ელექტროქიმიური ქცევა დიდად არის დამოკიდებული ელექტროდისა და ფონის ბუნებაზე. ასე, მაგალითად, 0,1M NaClO₄-ში Ta-სა და Cu-Hg-ის ელექტროდების შემთხვევაში წარმოიქმნება ერთი ტალღა (ნახ.46,47), რომელიც წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს შეესაბამება (რაც დასტურდება ამ პროცესისადმი დამახასიათებელი და ადრე სხვა მჟავების ვოლტამპერომეტრიის განხილვისას დასახელებული ექსპერიმენტული ფაქტებით: E_{1/2}-ის სიდიდეთა სიახლოვე წყალბადის გამოყოფის ტალღების E_{1/2}-თან, ამ ტალღების სიმაღლის ზრდა ხსნარში H₂SO₄-ის მცირე დანამატების შეტანისას). ანალოგიურ ტალღებს ტრიქლორმმარმჟავა წარმოქმნის აგრეთვე Pt-ის ელექტროდზე. Cu-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევაში მჟავას მილიმოლურ ხსნარში რეგისტრირებული წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღა CCl₃COOH-ის კონცენტრაციის გაზრდისას მკვეთრად გადაიხრება ნაკლებად უარყოფითი პოტენციალების უბანში (ნახ.47), რაც მოწმობს დექლორირების პროცესის შესამჩნევ ინტენსიფიკაციაზე. დანარჩენ ელექტროდებზე 0,1M NaClO₄-ში ტრიქლორმმარმჟავა წარმოქმნის ორ ტალღას; აქედან პირველი დექლორირების პროცესს შეესაბამება, ხოლო მეორე წყალბადის იონთა განმუხტვასთან არის დაკავშირებული (ამაზე მოწმობს, ზემოდ აღწერილ დამახასიათებელ ექსპერიმენტულ ფაქტებთან ერთად, მეორე ტალღების E_{1/2}-ის სიდიდეთა შესამჩნევი გადახრა ნაკლებად უარყოფითი პოტენციალების უბანში Cd-Ni-სა და Cd-Sn-ის ელექტროდებში Ni-სა და Sn-ის შემცველობის გაზრდისას). 0,1M KI-ში ყველა იმ ელექტროდის შემთხვევაში, სადაც 0,1M NaClO₄-ში დექლორირების პროცესის ტალღები შეინიშნება, წარმოიქმნება მხოლოდ ერთი ტალღა (ნახ.46 და 48), რომელიც წყალბადის იონთა განმუხტვას შეესაბამება. პერქლორატულ ფონში H₂SO₄-ის მცირე დანამატების შეტანა, რომელიც, როგორც ეს ნახ.47-დან ჩანს, იწვევს ტრიქლორმმარმჟავას დექლორირების პროცესის შესამჩნევ ინტენსიფიკაციას Cu-Hg-ის ელექტროდზე, არ ახდენს რაიმე მნიშვნელოვან გავლენას მოცემული პროცესის i_{ფლ}-ის სიდიდეებზე სხვა ელექტროდების

შემთხვევაში. მჟავას დექლორირების პროცესის სიჩქარის მკვეთრად გამოხატული დამოკიდებულება ელექტროდის ბუნებისაგან ნათლად ვლინდება, ნახ.46-სა და 47-ზე ნაჩვენებ სურათთან ერთად, აგრეთვე Cd-ის შენადნობების ელექტროდების ბუნების შეცვლისას. აღნიშნული პროცესის ყველაზე მაღალი ტალღები Cd-Cu-ის ელექტროდების შემთხვევაში არის დაფიქსირებული (ნახ.48-დან ჩანს, რომ ეს ტალღები შენადნობში სპილენძის 28-50%-იან შემცველობას შეესაბამებინ). შენადნობებში Cd-Hg, Cd-In და Cd-Pb Hg-ის, In-სა და Pb-ის შემცველობის ზრდა იწვევს დექლორირების ტალღების სიმაღლის შემცირებას, ხოლო შენადნობებში Cd-Ni და Cd-Ag Ni-სა და Ag-ის შემცველობის გაზრდისას შეიმჩნევა ამ ტალღების სიმაღლის ზრდა. კალას შემცველობის ზრდა Cd-Sn-ის შენადნობების ელექტროდებში (Sn-ის 80%-მდე) არ იწვევს პირველი ტალღების $i_{\text{ფვ}}$ -ის სიდიდეთა შესამჩნევ ცვლილებას.

კადმიუმისა და მისი შენადნობებისაგან დამზადებულ ელექტროდებზე რეგისტრირებულია აგრეთვე დექლორირების პროცესის კარგად გამოხატული ქრონოვოლტამპეროგრამები კარგად გამოხატული დენის პიკებით. ამ უკანასკნელთა პარამეტრების დახმარებით გათვლილია გადატანის კოეფიციენტის (αn) და პროცესის სიჩქარის კონსტანტას (k_0) სიდიდეები; ეს უკანასკნელნი 10^{-7} - 10^{-9} სმ/წმ რიგისაა.

დექლორირების პროცესის ტალღების $i_{\text{ფვ}}$ -ის სიდიდეები ემორჩილება წრფივ დამოკიდებულებას $i_{\text{ფვ}} - \sqrt{\omega}$; ელექტროდის ბრუნვის სიჩქარის მაღალი მნიშვნელობების პირობებში შეიმჩნევა აღნიშნული დამოკიდებულების გამრუდება, რაც მეტყველებს პროცესის შერეული კინეტიკის რეჟიმში გადასვლაზე.

ცხრილში 22 წარმოდგენილია ტრიქლორმმარმჟავას დექლორირების პროცესის $E_{1/2}$ -სა და αn -ის სიდიდეები 0,1M NaClO₄-ში სხვადასხვა ელექტროდისათვის.

ცხრილი 22

ტრიქლორმმარმჟავას დექლორირების პროცესის $E_{1/2}$ -სა და αn -ის

მნიშვნელობები სხვადასხვა მყარი ელექტროდისათვის

0,1M NaClO₄-ში

ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	αn	ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	αn
Cu	0,60		Cd-In		
Cd	0,75	0,424	0,2% In	0,74	0,318
Cd-Cu			1% In	0,74	0,277
15% Cu	0,70	-	2% In	0,74	0,269
28% Cu	0,68	-	Cd-Hg		
50% Cu	0,68	-	1% Hg	0,73	0,347
70% Cu	0,69	-	2% Hg	0,73	0,266
Cd-Sn			5% Hg	0,73	0,225
20% Sn	0,74	0,358	10% Hg	0,72	0,241
40% Sn	0,74	0,308	15% Hg	0,72	-
80% Sn	0,74	0,289	20% Hg	0,72	
Cd-Ni			Cd-Pb		
0,2% Ni	0,73	-	0,1% Pb	0,74	-
1% Ni	0,74	-	2% Pb	0,74	-
2% Ni	0,74	-	Cd-Ag		
			2% Ag	0,72	-
			5% Ag	0,71	0,361

ტრიქლორმმარმჟავას დექლორირების პროცესის შერეულ გარემოში შესწავლისას ნაჩვენებია, რომ ორგანული კომპონენტის შემცველობის ზრდა წყლის ბინარულ ნარევეებში აცეტონთან, ეთანოლთან და დიმეთილფორმამიდთან იწვევს ამ პროცესის ტალღების სიმაღლის სწრაფ შემცირებას. ის გარემოება, რომ ეს შემცირება უფრო გამოხატულია სისტემებში წყალი-ეთანოლი და წყალი-დიმეთილფორმამიდი, და აგრეთვე სიტემაში წყალი-აცეტონი $i_{\text{ზღ}}$ -ისა და აცეტონის კონცენტრაციის დამოკიდებულების მრუდზე არსებული მინიმუმი მეტყველებენ იმაზე, რომ პროცესის სიჩქარის შემცირებაში მნიშვნელოვანი წვლილი შეაქვს ნარევის სიბლანტის ზრდას. $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა უარყოფით

მხარეს გადახრა ორგანული კომპონენტის შემცველობის გაზრდისას შედარებით სუსტად არის გამოხატული და ისიც Cd-Cu-ის ელექტროდის შემთხვევაში.

ნახ.49-ზე ნაჩვენებია ტრიქლორმმარმჟავას პირველი ტალღის $i_{\text{ფლ}}$ -ისა და $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა დამოკიდებულება ხსნარში პირიდინის კონცენტრაციისაგან Cd-Cu (28% Cu)-ის ელექტროდის შემთხვევისათვის. ნახატიდან ჩანს, რომ პირიდინის უკვე ძალიან მცირე დანამატები (0,0005-0,001M) იწვევს დექლორირების პროცესის სიჩქარის მკვეთრ ვარდნას. როცა პირიდინის კონცენტრაცია 0,001M-ს აღემატება, ეს ვარდნა არ არის ისეთი ინტენსიური, მაგრამ საკმაოდ შესამჩნევია პირიდინის დეციმოლურ შემცველობამდე. ისევე, როგორც დიქლორმმარმჟავას შემთხვევაში, ყურადღებას იპყრობს ის უჩვეულო გარემოება, რომ პირიდინის კონცენტრაციის ზრდა საკმაოდ ფართო ინტერვალში (0,1M-მდე) პრაქტიკულად არ მოქმედებს $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობებზე.

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, დექლორირების პროცესის ყველაზე მაღალი ტალღები შეიმჩნევა Cd-Cu-ის ელექტროდების შემთხვევაში (28-50% Cu); იგივე შეინიშნება აგრეთვე დიქლორმმარმჟავას შემთხვევაში. ეს ფაქტი მეტყველებს იმაზე, რომ ამ ელექტროდებზე ადგილი აქვს ტრიქლორმმარმჟავას სრულ დექლორირებას:



ხოლო მოცემული ელექტროდების შემთხვევაში არსებული პირველი ტალღის $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდე რეაქციის (152) i_d -ის მნიშვნელობას წარმოადგენს. ლევიჩის განტოლების დახმარებით გათვლილია ტრიქლორმმარმჟავას დიფუზიის კოეფიციენტი, რომელიც $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ სმ}^2/\text{წმ}$ -ის ტოლია.

დანარჩენ ელექტროდებზე, როგორც შესაბამისი პირველი ტალღების $i_{\text{ფ}}$ -ის სიდიდეები გვიჩვენებენ, ადგილი აქვს ტრიქლორმმარმჟავას ნაწილობრივ დექლორირებას. ლევიჩის განტოლების დახმარებით გათვლილი რეაქციაში მონაწილე ელექტრონების რიცხვი Cu, Cd-Sn, Cd-Hg, Cd-In, Cd-Pb-ის ელექტროდების შემთხვევაში ახლოსაა 2-თან, რაც მიუთითებს რეაქციის:



განხორციელებაზე. Cd-Ni-ის (2% Ni) ელექტროდის შემთხვევაში რეაქციაში მონაწილე ელექტრონების რიცხვი 3,9-ის ტოლია, რაც მეტყველებს რეაქციის:



განხორციელებაზე.

უფრო დაწვრილებით ტრიქლორმმარმჟავასა და სხვა ჰალოგენშემცველი მმარმჟავების დეჰალოგენირების პროცესების სიჩქარეზე სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა განხილულია მოცემული თავის V.1.4 ნაწილში.

V.1.2. ბრომმმარმჟავას ელექტროქიმიური ქცევა

მყარ ელექტროდებზე

ბრომმმარმჟავა ყველა შესწავლილ ელექტროდზე და ყველა გამოყენებულ ხსნარში წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს (ნახ.50-52). ნეიტრალურ ფონებში Pt-სა და Ta-ის ელექტროდებზე მჟავა წარმოქმნის ერთ ტალღას, რომელიც წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს შეესაბამება (იგი ამჟღავნებს ამ პროცესისადმი დამახასიათებელ ყველა თვისებას, რომელიც ადრე არა ერთხელ იყო ნახსენები). დანარჩენ ელექტროდებზე 0,1M NaClO₄-ში და სხვა ნეიტრალურ ფონებში ბრომმმარმჟავა წარმოქმნის ორ ტალღას (მეორე ტალღა Cd, Cd-Pb-სა და Cd-Ag-ის ელექტროდების შემთხვევაში ცუდად არის გამოხატული). 0,1M KI-ში Cu-ის ელექტროდის შემთხვევაში წარმოიქმნება ერთი ტალღა, რომელიც წყალბადის იონთა განმუხტვას შეესაბამება (ნახ.51). ნეიტრალურ ფონებში არსებული ბრომმმარმჟავას მეორე ტალღები ასევე ამ პროცესს

უკავშირდება, რაც დასტურდება (სხვა დამახასიათებელ თვისებებთან ერთად) ამ ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა შესამჩნევი გადახრით ნაკლებად უარყოფით მხარეს Cd-Ni-სა და Cd-Sn-ის ელექტროდებში Ni-სა და Sn-ის

შემცველობის გაზრდისას. ნეიტრალურ ფონში H_2SO_4 -ის მცირე დანამატების შეტანისას (ნახ.52) კანონზომიერად ზრდის მეორე ტალღების სიმაღლეს, მაგრამ არ ახდენს რაიმე მნიშვნელოვან გავლენას პირველი ტალღის კინეტიკურ პარამეტრებზე.

ბრომმმარმჟავა მრავალ გამოყენებულ ელექტროდზე წარმოქმნის აგრეთვე კარგად გამოხატული დენის პიკების შემცველ ქრონოვოლტამპეროგრამებს, რომელთა პარამეტრების დახმარებით გათვლილია პროცესის სიჩქარის კონსტანტას k_0 -ის სიდიდეები.

ყველა შემთხვევაში შეინიშნება პირველი ტალღების (რომლებიც, გასაგებია, დებრომირების პროცესს შეესაბამებიან) $i_{ზღ}$ -ის წრფივი დამოკიდებულება ელექტროდის ბრუნვის სიჩქარის კვადრატული ფესვისაგან, რაც მეტყველებს პროცესის დიფუზიურ რეჟიმში განხორციელებაზე. ლევიჩის განტოლების დახმარებით გათვლილია ბრომმმარმჟავას დიფუზიის კოეფიციენტი, რომელიც ნეიტრალურ ფონებში $6,3 \cdot 10^{-6}$ სმ²/წმ-ის ტოლია, ხოლო 0,05M H_2SO_4 -ში – $5,81 \cdot 10^{-6}$ სმ²/წმ-ის ტოლი.

ცხრილში 23 წარმოდგენილია ბრომმმარმჟავას დებრომირების პროცესის კინეტიკური პარამეტრების ($E_{1/2}$ და k_0) სიდიდეები სხვადასხვა ელექტროდებისათვის 0,1M $NaClO_4$ -ში.

0,1M NH_4Cl -ში I ტალღის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები Cu-Hg-სა და Cd-Hg (20% Hg)-ის ელექტროდებისათვის ტოლია შესაბამისად $-0,89$ ვ-სა და $-0,81$ ვ-ის ($\lg k_0$ -ის მნიშვნელობები ტოლია შესაბამისად $-6,23$ -სა და $-8,59$ -ის). 0,1M KBr -ში და 0,1M KI -ში I ტალღის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია შესაბამისად $-0,82$ ვ-სა და $-0,87$ ვ-ის Cd – სათვის და $-0,92$ ვ-სა Cu-Hg-ის ელექტროდისათვის (ამ ელექტროდებზე აღნიშნულ ფონებში ბრომმმარმჟავა, Cu -ის ელექტროდისაგან განსხვავებით, წარმოქმნის კარგად გამოხატულ პირველ ტალღებს). 0,05M H_2SO_4 -ში $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები Cu-Hg-სა და Cd-Hg (20% Hg)-ის ელექტროდებისათვის ტოლია შესაბამისად $-0,81$ ვ-სა და

–0,79ვ-ის ($\lg k_0$ -ის მნიშვნელობები Cd-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევაში –8,89-ის ტოლია).

ცხრილი 23

ბრომმარმჟავას დებრომირების პროცესის $E_{1/2}$ -სა და k_0 -ის სიდიდეები
სხვადასხვა მყარი ელექტროდისათვის 0,1M NaClO₄-ში

ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	$\lg k_0, \text{სმ/წმ}$	ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	$\lg k_0, \text{სმ/წმ}$
Cd	0,76	–8,21	Cd-Ni		
Cu	0,64	-	0,2% Ni	0,74	–9,13
Cu-Hg	0,88	–5,90	1% Ni	0,74	–8,93
			2% Ni	0,74	–8,88
Cd-Sn			Cd-Hg		
0,05% Sn	0,74	–8,67	10% Hg	0,74	–8,15
0,1% Sn	0,75	–9,32	15% Hg	0,75	–7,34
20% Sn	0,75	–9,40	20% Hg	0,76	–7,86
40% Sn	0,75	–9,88			
80% Sn	0,75	–9,73	Cd-Pb		
Cd-In			0,1% Pb	0,74	–8,28
2% In	0,75	–9,20	2% Pb	0,75	–7,70
5% In	0,75	–9,24			
			Cd-Ag		
			5% Ag	0,74	–9,41

ორგანული კომპონენტის ზრდა იწვევს ბრომმარმჟავას დებრომირების პროცესის $i_{\text{ფვ}}$ -ის სიდიდეთა თანდათანობით შემცირებას, რომელიც უფრო ინტენსიურია სისტემაში წყალი-ეთანოლი და წყალი-დიმეთილფორმაზი და ნაკლებად ინტენსიური – წყლისა და აცეტონის ნარევი (ამ უკანასკნელში $i_{\text{ფვ}}$ -ის დამოკიდებულება აცეტონის შემცველობისაგან მინიმუმის არსებობით ხასიათდება). ეს ექსპერიმენტული ფაქტები მოწმობენ სიბლანტის ზრდის გავლენის მნიშვნელოვან როლზე პროცესის სიჩქარის შემცირებაში. უნდა აღინიშნოს, რომ სამივე შერეულ სისტემაში ორგანული კომპონენტის

შემცველობის ზრდა იწვევს დებრომირების პროცესის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა მხოლოდ უმნიშვნელო გადახრას უფრო უარყოფით მხარეს.

ყურადღების ღირსია ბრომმმარმჟავას ვოლტამპერომეტრიის სურათი წყლისა და პირიდინის ნარეგებში (ნახ.53). პირიდინის მცირე დანამატები ამ შემთხვევაში არ იწვევენ ტალღის სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას (როგორც ადრე განხილული მჟავების შემთხვევებში): $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეთა შემცირება იწყება მხოლოდ მაშინ, როცა პირიდინის კონცენტრაცია 0,08M-ზე მეტია. ამავე დროს პირიდინის უკვე ძალიან მცირე დანამატები, როგორც ნახ.53-დან ჩანს, იწვევენ $E_{1/2}$ -სა და k_0 -ის მნიშვნელობათა მკვეთრ ცვლილებას: $E_{1/2}$ -ის გადახრას უფრო უარყოფით მხარეს და k_0 -ის ზრდას.

ყურადღებას იქცევს ის გარემოება, რომ მჟავა ხსნარებში (0,05M H_2SO_4 , H_2SO_4 -ის მცირე დანამატების შემცველი ნეიტრალური ფონები) დებრომირების პროცესის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები დიდად არ განსხვავდება შესაბამისი სიდიდეებისაგან ნეიტრალურ ხსნარებში (ნახ.52). 0,1M NH_4Cl -ში (რომელიც პროტონის აქტიურ დონორებს – NH_4^+ იონებს შეიცავს) $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ძალიან ახლოსაა ანალოგიურ სიდიდეებთან 0,1M NaClO_4 -ში. პროტონთა დონორების კონცენტრაციასა და ბუნებისაგან კინეტიკური პარამეტრების ნათლად გამოხატული დამოკიდებულების არარსებობა მეტყველებს იმაზე, რომ დებრომირების რეაქციის მაღალიმიტირებელ სტადიაში არ მონაწილეობენ წყალბადის იონები და აქტივირებული კომპლექსის წარმოქმნა არ შეიცავს აღსადგენი ანიონისა და პროტონის დონორის ასოციაციის შექმნას. როგორც უკვე იყო ნაჩვენები (ნახ.51), Cu-ის ელექტროდის შემთხვევაში ადგილი აქვს დებრომირების პროცესის ინჰიბირებას 0,1M KBr-ში და განსაკუთრებით 0,1M KI-ში. Cu-Hg-სა და Cd-ის ელექტროდების შემთხვევაში ბრომმმარმჟავა წარმოქმნის პირველ ტალღებს ამ ფონებში, მაგრამ $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ამ ხსნარებში შესამჩნევად არის გადახრილი უარყოფით მხარეს (0,1M NaClO_4 -ის შემთხვევასთან შედარებით). ეს ექსპერიმენტული ფაქტები დაკავშირებულია, ჩვენი აზრით, იმ გარემოებასთან, რომ Br^- და I^- იონთა ადსორბცია სპილენძზე საგრძნობლად აღემატება მათ ადსორბციულ უნარს Cd-ზე და Hg-ზე (სპილენძის ზედაპირზე

ადგილი აქვს ადსორბირებული Br^- და I^- იონებიდან უარყოფითი მუხტის ნაწილობრივ გადატანას ლითონზე და სპილენძის ჰალოგენიდური ნაერთების წარმოქმნას [98,99]; Cd-ის შემთხვევაში კი Br^- და I^- იონთა ადსორბცია უფრო ნაკლებადაა გამოხატული, ვიდრე Hg-ზე [70]. აქედან გამომდინარე, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ დებრომირების განხორციელებისას ბრომმმარმჟავა ბრომის ატომის მხრიდანაა მიზიდული ელექტროდის ზედაპირთან და მჭიდროდ ადსორბირებული Br^- და I^- იონთა ფენა იწვევს პროცესის დამუხრუჭებას (ბრომიდ- და იოდიდ-იონთა გამოხატულ ადსორბციისუნარიანობაზე მეტყველებს, კერძოდ, [100]-ში წარმოდგენილი მასალა). თუ ბრომმმარმჟავა კარბოქსილის ჯგუფის მხრიდან იქნებოდა ადსორბირებული ელექტროდზე, მაშინ, მჟავას დისოციაციის კონსტანტას მნიშვნელობიდან გამომდინარე ($1,26 \cdot 10^{-3}$ 20°C -ზე [32]), განსხვავება დებრომირების პროცესის კინეტიკურ პარამეტრებს შორის ნეიტრალურ ($0,1\text{M NaClO}_4$) და მჟავა ($0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$) ხსნარებში უფრო შესამჩნევი უნდა ყოფილიყო. ადვილი გამოსათვლელია, რომ $0,001\text{M}$ ბრომმმარმჟავას შემცველ $0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$ -ში $\text{BrCH}_2\text{COO}^-$ ანიონის კონცენტრაცია ($1,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) დაახლოებით ორი რიგით ნაკლებია არადისოცირებული მჟავას მოლეკულების კონცენტრაციაზე ($9,88 \cdot 10^{-4} \text{ M}$). ამრიგად, მჟავა ხსნარებში აღდგენას მჟავა განიცდის, ხოლო ნეიტრალურ ფონებში – ანიონი. მაშასადამე, კარბოქსილის ჯგუფის მხრიდან ადსორბციისას უნდა გამოქვამებულიყო მჟავასა და ანიონის ელექტროაღდგენის პროცესებისათვის დამახასიათებელი განსხვავება კინეტიკურ პარამეტრებს შორის, რასაც მოცემულ შემთხვევაში, როგორც უკვე აღინიშნა, ადვილი არა აქვს.

დეჰალოგენირების პროცესების სიჩქარეზე სხვადასხვა ფაქტორების გავლენის უფრო დეტალური ანალიზი წარმოდგენილია მოცემული თავის V.1.4 ნაწილში.

V.1.3. იოდმარმჟავას ელექტროქიმიური ქცევა მყარ ელექტროდებზე

იოდმარმჟავა ექსპერიმენტული პირობების ფართო ინტერვალში წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს (ნახ.54), რომელთა ზღვრული დენები ამჟღავნებენ წრფივ დამოკიდებულებას ელექტროდის ბრუნვის სიჩქარის კვადრატული ფესვისაგან. ნეიტრალურ ფონებში Pt-სა და Ta-ის ელექტროდების შემთხვევაში შეიმჩნევა ერთი ტალღა, ხოლო დანარჩენი ელექტროდების შემთხვევაში – ორი ტალღა (მეორე ტალღა Cd-Pb-სა და Cd-Ag-ის ელექტროდებზე ცუდად არის გამოხატული). უნდა აღინიშნოს, რომ, როგორც ერთადერთი ტალღა Pt-სა და Ta-ის ელექტროდების შემთხვევაში, ასევე სხვა ელექტროდების შემთხვევაში არსებული მეორე ტალღები ამჟღავნებენ ყველა ადრე აღწერილ თვისებას, რომელიც წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს ახასიათებს. 0,05M H₂SO₄-ში იოდმარმჟავა წარმოქმნის ერთ ტალღას (ნახ.54). გამოყენებული ელექტროდების უმრავლესობაზე იოდმარმჟავა წარმოქმნის ასევე

მკვეთრად გამოხატული დენის პიკების შემცველ ქრონოვოლტამპეროგრამებს; ამ უკანასკნელთა პარამეტრების დახმარებით გათვლილია სიჩქარის კონსტანტას k_0 -ის სიდიდეები.

ლევინის განტოლების დახმარებით განსაზღვრულია იოდმარმჟავას დიფუზიის კოეფიციენტი, რომელიც ნეიტრალურ ფონებში $8,26 \cdot 10^{-6}$ სმ²/წმ-ის ტოლია, ხოლო 0,05M H₂SO₄-ში – $7,87 \cdot 10^{-6}$ სმ²/წმ-სა.

ცხრილში 24 წარმოდგენილია იოდმარმჟავას დეიოდირების პროცესის (პირველი ტალღები) კინეტიკური პარამეტრების ($E_{1/2}$ და k_0) სიდიდეები სხვადასხვა ელექტროდებისათვის 0,1M NaClO₄-ში.

ცხრილი 24

იოდმარმჟავას დეიოდირების პროცესის $E_{1/2}$ -სა და k_0 -ის სიდიდეები
სხვადასხვა მყარი ელექტროდისათვის 0,1M NaClO₄-ში

ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	$\lg k_0, \text{სმ/წმ}$	ელექტროდი	$-E_{1/2}, \text{ვ}$	$\lg k_0, \text{სმ/წმ}$
Cd	0,76	-10,00	Cd-Ni		
Cu	0,52	-6,59	0,2% Ni	0,76	-9,75
Cu-Hg	0,35	-5,65	1% Ni	0,75	-9,98
			2% Ni	0,75	-9,79
Cd-Sn			Cd-Hg		
0,1% Sn	0,76	-10,77	5% Hg	0,76	-9,72
20% Sn	0,76	-10,15	10% Hg	0,76	-9,38
40% Sn	0,76	-10,18	15% Hg	0,75	-9,19
80% Sn	0,75	-10,03	20% Hg	0,80	-9,21
Cd-In			Cd-Pb		
0,2% In	0,76	-9,75	0,1% Pb	0,75	-9,79
2% In	0,76	-9,89	2% Pb	0,75	-9,95
5% In	0,76	-10,29			
Cd-Cu			Cd-Ag		
28% Cu	0,69	-	5% Ag	0,75	-9,68
50% Cu	0,68	-			

0,1M NH₄Cl-ში პირველი ტალღის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია: -0,35ვ (Cu-Hg) და -0,78ვ (Cd და Cd-Hg 20%Hg-ით); 0,1M KI-ში: -0,54ვ (Cu), -0,47ვ (Cu-Hg), -0,82ვ (Cd); 0,1M KBr-ში: -0,41ვ (Cu), -0,35ვ (Cu-Hg), -0,78ვ (Cd); 0,1M H₂SO₄-ში: -0,33ვ (Cu-Hg), -0,89ვ (Cd-Hg 20%Hg-ით).

იოდმარმჟავას ელექტროქიმიური ქცევის შერეულ გარემოში შესწავლისას ნაჩვენებია, რომ იგი ემსგავსება ანალოგიურ გარემოში ბრომმარმჟავას ქცევას; მხოლოდ $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა უარყოფით მხარეს გადახრა წყლის ნარევეებში აცეტონთან, ეთანოლთან და დიმეთილფორმამიდთან ორგანული კომპონენტის შემცველობის გაზრდისას ამ შემთხვევაში უფრო შესამჩნევია. პირიდინის დამატება საკმაოდ მაღალ კონცენტრაციამდე (0,5M), როგორც ნახ.55-დან ჩანს, არ ახდენს შესამჩნევ გავლენას იოდმარმჟავას დეიოდირების პროცესის ზღვრული დენისა და სიჩქარის კონსტანტას k_0 -ის მნიშვნელობებზე; ამავე დროს პირიდინის

უკვე ძალიან დაბალი (0,002-0,005M) კონცენტრაციის პირობებში $E_{1/2}$ -ის სიდიდე მკვეთრად გადაიხრება უფრო უარყოფით მხარეს.

ისევე, როგორც ბრომმარმჟავას დებრომირების შემთხვევაში, იოდმარმჟავას დეიოდირების პროცესის კინეტიკური პარამეტრები მჟავა (0,05M H_2SO_4) და ნეიტრალურ (0,1M $NaClO_4$) ფონებში დიდად არ განსხვავდება ერთმანეთისაგან. ეს ფაქტი გვიჩვენებს, რომ პროცესის მაღალიმიტირებელ სტადიაში ამ შემთხვევაშიც არ მონაწილეობენ წყალბადის იონები.

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, 0,1M KBr-ში და განსაკუთრებით 0,1M KI-ში ადგილი აქვს დებრომირების პროცესის ინჰიბირებას (იოდიდურ ფონში Cu-ის ელექტროდის შემთხვევაში ამ პროცესის ტალღა არ წარმოიქმნება). იოდმარმჟავას შემთხვევაში ამგვარ ინჰიბირებას ადგილი აქვს მხოლოდ 0,1M KI-ში: $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები 0,1M $NaClO_4$ -ის შემთხვევასთან შედარებით გადახრილია უფრო უარყოფით მხარეს 0,02ვ-ით (Cu), 0,06ვ-ით (Cd) და -0,12ვ-ით (Cu-Hg). ბრომმარმჟავას შემთხვევასთან ანალოგიით შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ დეიოდირების პროცესის განხორციელებისას იოდმარმჟავა (ან მისი ანიონი) იოდის ატომის მხრიდანაა მიზიდული ელექტროდის ზედაპირთან. თუ მივიღებთ მხედველობაში იმ გარემოებას, რომ იოდმარმჟავას იოდის ატომს მეტი ადსორბციული უნარი გააჩნია, ვიდრე ბრომმარმჟავას ბრომის ატომს, გასაგები ხდება ის გარემოება, რომ დეიოდირების პროცესის ინჰიბირებას ადგილი აქვს მხოლოდ 0,1M KI-ში და იგი საკმაოდ სუსტად არის გამოხატული. რაც შეეხება იოდმარმჟავას კარბოქსილის ჯგუფის მხრიდან ელექტროდზე ადსორბციის შესაძლებლობას, იგი ამ შემთხვევაშიც ნაკლებად სავარაუდოა. 0,001M იოდმარმჟავას შემცველ 0,05M H_2SO_4 -ში ანიონური ფორმის კონცენტრაცია ($6,57 \cdot 10^{-6}M$) ორი რიგით ნაკლებია არადისოცირებული მჟავას

მოლეკულების კონცენტრაციაზე ($9,93 \cdot 10^{-4} M$). ამრიგად, აქაც მჟავა ხსნარებში აღდგენას მჟავას მოლეკულები განიცდიან, ხოლო ნეიტრალურ ფონებში – ანიონები. მაშასადამე, როგორც ეს უკვე იყო აღნიშნული თავის წინა ნაწილში, კარბოქსილის ჯგუფის მხრიდან ადსორბციისას უნდა გამოვლენილიყო მჟავასა და ანიონის ელექტროაღდგენის პროცესებისათვის დამახასიათებელი განსხვავება კინეტიკურ პარამეტრებს შორის, რასაც მოცემულ შემთხვევაში ადგილი არა აქვს.

V.1.4. ჰალოგენის ბუნების, მისი ატომების რაოდენობის, ელექტროდისა და გარემოს ბუნების გავლენა ჰალოგენმმარმჟავების დეჰალოგენირების პროცესის სიჩქარეზე

მოცემული ნაწილის სათაურში ჩამოთვლილი ფაქტორები, როგორც უკვე იყო ნაჩვენები, დიდ გავლენას ახდენენ ჰალოგენმმარმჟავების ელექტროქიმიური დეჰალოგენირების პროცესის სიჩქარეზე. ამ ნაწილში განხილულია ამ გავლენის გამომწვევი ძირითადი მიზეზები.

ჰალოგენის ატომის ბუნება. როგორც უკვე იყო ნაჩვენები, ჰალოგენის ატომის ბუნებაზეა დამოკიდებული არა მარტო დეჰალოგენირების პროცესის სიჩქარე, არამედ ასევე მისი განხორციელების შესაძლებლობა: ქლორმმარმჟავა არ წარმოქმნის დექლორირების ტალღებს, ხოლო დეიოდირების პროცესის სიჩქარე უფრო მაღალია, ვიდრე დებრომირების პროცესისა (ნახ.50 და 54, ცხრილები 23 და 24) (უნდა აღინიშნოს, რომ ის გარემოება, რომ ნათესაური აღნაგობის მქონე ორგანული ჰალოგენშემცველი ნაერთების დეიოდირების პროცესებს გააჩნია 0,5-0,6-ით უფრო ნაკლებად უარყოფითი $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები, ვიდრე დებრომირების პროცესებს, აღწერილი იყო აგრეთვე [101]-ში). ჩვენი აზრით, აღნიშნული მოვლენა შემდეგ მიზეზებთან არის დაკავშირებული.

დეჰალოგენირება შემდეგი მექანიზმის მიხედვით ხორციელდება: XCH_2COOH ხსნარში (საწყისი მდგომარეობა) \rightarrow ელექტროდზე ჰალოგენის ატომის მხრიდან ადსორბირებული მჟავა (გარდამავალი მდგომარეობა, სადაც უკვე

არსებობს საბოლოო მდგომარეობის ფრაგმენტი – ჰალოგენ-ლითონის ბმა) → ელექტროდზე ადსორბირებული ჰალოგენიდ-იონი (საბოლოო მდგომარეობა). იმის გამო, რომ ამ უკანასკნელის ადსორბციის ენერგია იზრდება მწკრივში: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, ამავე მწკრივში გაიზრდება ჰალოგენმმარმჟავების დეჰალოგენირების პროცესების სიჩქარე. მნიშვნელოვან როლს მოცემულ მოვლენაში თამაშობს აგრეთვე ჰალოგენ-ნახშირბადის ბმის ენერგიის შემცირება C-Cl-დან C-I-ზე გადასვლისას: 393კჯ/მოლი C-Cl-სათვის, 364კჯ/მოლი C-Br-სათვის და 209კჯ/მოლი C-I-სათვის [102]. გარკვეული წვლილი ჰალოგენის ბუნებისაგან ჰალოგენმმარმჟავების დეჰალოგენირების პროცესების სიჩქარის დამოკიდებულებაში შეაქვს აგრეთვე იმ გარემოებას, რომ ჰალოგენის ატომზე არსებული უარყოფითი მუხტის მნიშვნელობა მცირდება ქლორიდან იოდამდე (ჰალოგენების ელექტროუარყოფითობის სიდიდეების გათვალისწინებით [47]).

ჰალოგენის ატომის ბუნების გავლენა კიდევ ერთ ასპექტში ვლინდება. ისევე, როგორც ბრომმმარმჟავა და იოდმმარმჟავა, ქლორმმარმჟავებიც დექლორირების პროცესის განხორციელებისას ადსორბირებულები უნდა იყვნენ ზედაპირზე ქლორის ატომების მხრიდან. მაგრამ ქლორის შედარებით სუსტი ადსორბციული უნარის გამო ამ შემთხვევაში შესაძლებელია კონკურენცია ქლორმმარმჟავების ადსორბციის ორ სახესხვაობას შორის: ქლორის ატომისა და კარბოქსილის ჯგუფის მხრიდან. ამ თვალსაზრისით უფრო მიზანშეწონილია დექლორირების პროცესში ქლორმმარმჟავების ანიონების მონაწილეობა, რადგანაც ამ შემთხვევაში კარბოქსილის ჯგუფის მხრიდან ადსორბცია გამწვანებული იქნება მასზე უარყოფითი მუხტის არსებობის გამო. ამასთან შეიძლება იყოს დაკავშირებული დექლორირების პროცესის გარკვეული დამუხრუჭება უფრო სუსტი დიქლორმმარმჟავას მჟავა ხსნარებში და უფრო ძლიერი ტრიქლორმმარმჟავას დექლორირების პროცესზე ხსნარის მჟავიანობის ზრდის შესამჩნევი გავლენის არარსებობა.

ჰალოგენის ატომთა რაოდენობა. ამ ფაქტორის განხილვა შესაძლებელია იმ მასალაზე დაყრდნობით, რომელიც მიღებულია სამი ქლორმმარმჟავას ვოლტამპერომეტრიის შესწავლისას. ჩვენსა და სხვა ავტორების მიერ მიღებული

შედეგები მეტყველებენ იმაზე, რომ დექლორირების პროცესის სიჩქარე იზრდება მწკრივში: ქლორმმარმჟავა < დიქლორმმარმჟავა < ტრიქლორმმარმჟავა. ამის ძირითად მიზეზს, ჩვენი აზრით, წარმოადგენს ის გარემოება, რომ მოცემულ მწკრივში მცირდება მჟავას მოლეკულიდან ქლორის ატომის მოწყვეტის ენერგია: 396კჯ/მოლი (ClCH_2COOH), 339კჯ/მოლი (Cl_2CHCOOH) და 260კჯ/მოლი (Cl_3CCOOH) [102]. როგორც ვხედავთ, C-Cl ბმები საკმაოდ მაღალი ენერგიით ხასიათდებიან, რაც განაპირობებს მათი შემცველი ნაერთების დექლორირებასთან (და, კერძოდ, ელექტროდექლორირებასთან) დაკავშირებულ სირთულეებს.

ელექტროდის ბუნება. ჩვენი შედეგები გვიჩვენებენ, რომ 0,1M NaClO_4 -ში დებრომირებისა და დეიოდირების ყველაზე მაღალი სიჩქარე შეიმჩნევა Cu-სა და Cu-Hg-ის ელექტროდების შემთხვევაში. ამასთან ერთად Cd-Hg-ის შენადნობში Hg-ის შემცველობის გაზრდისას პროცესის სიჩქარე შესამჩნევად იზრდება, ხოლო Cd-Cu-ის შენადნობების შემთხვევაში $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ნაკლებად უარყოფითია, ვიდრე Cd-ის ელექტროდის შემთხვევაში. ამავე დროს d-ლითონთა (Pt, Ta) ელექტროდებზე ბრომმმარმჟავა და იოდმმარმჟავა არ წარმოქმნიან დეჰალოგენირების პროცესის ტალღებს. ეს ფაქტები შეიძლება იყოს დაკავშირებული ვერცხლისწყლის ჰიდროფობურობასთან და d-ლითონების ჰიდროფილობასთან, რაც შესაბამისად ხელს უწყობს და ხელს უშლის ელექტროდის ზედაპირზე ჰალოგენმმარმჟავების ადსორბციას. დეჰალოგენირების პროცესებში სპილენძის ელექტროდის მაღალი აქტიურობა დაკავშირებულია, ჩვენი აზრით, ბრომმმარმჟავასა და იოდმმარმჟავას ჰალოგენთა ატომების უფრო მაღალ ადსორბციულ აქტიურობასთან მოცემულ ელექტროდზე და აგრეთვე სპილენძის ჰიდროფობურობასთან [103].

საკმაოდ საინტერესო ურთიერთკავშირები ვლინდება ელექტროდის ბუნებასა და CCl_3COOH -ის დექლორირების პროცესში მის აქტიურობას შორის. არსებობს გარკვეული კორელაცია ამ აქტიურობასა და ელექტროდის ლითონისა და დექლორირების რეაქციის ერთერთი პროდუქტის – ქლორის ბმის ენერგიის სიდიდეებს შორის. ასე, მაგალითად, ვერცხლისწყალს გააჩნია ქლორთან ბმის ყველაზე ნაკლები ენერგია ჩვენს მიერ შესწავლილ ლითონებს შორის. ამას

შეესაბამება ის ფაქტი, რომ 0,1M NaClO₄-ში ტრიქლორმმარმჟავა წარმოქმნის მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღებს (ნახ.47). სპილენძს ქლორთან ზმის საკმაოდ მაღალი ენერგია გააჩნია და ამ ელექტროდზე ტრიქლორმმარმჟავა წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღას. მაგრამ კადმიუმის ელექტროდის შემთხვევაში ზმას Cd-Cl საკმაოდ დაბალი ენერგია გააჩნია, მაშინ როცა კადმიუმის ელექტროდზე ტრიქლორმმარმჟავა წარმოქმნის ტალღას. გასაგებია, რომ მხოლოდ Me-Cl ზმის ენერგიის სიდიდით არ შეიძლება დექლორირების პროცესის სიჩქარეზე ელექტროდის ბუნების მკვეთრად გამოხატული გავლენის ახსნა. ამავე დროს საინტერესო დასკვნების გაკეთება შეიძლება იმ კავშირზე, რომელიც არსებობს კადმიუმის შენადნობების სტრუქტურასა და მათზე ტრიქლორმმარმჟავას ელექტროდექლორირების პროცესის განხორციელების თავისებურებებს შორის. ჩვენი შედეგები გვიჩვენებენ, რომ აღნიშნული პროცესი მიმდინარეობს მაღალი სიჩქარით (უფრო ინტენსიურად, ვიდრე Cd-ის ელექტროდზე) იმ შენადნობებზე, რომელთა სტრუქტურა ქიმიურ ნაერთებს შეიცავს. ასე, მაგალითად, დექლორირების ყველაზე მაღალი სიჩქარე და სიღრმე შეიმჩნევა Cd-Cu-ის ელექტროდების შემთხვევაში. ამ ბინარული შენადნობის საკმაოდ რთული მდგომარეობის დიაგრამაზე შეიმჩნევა რამდენიმე ქიმიური ნაერთის არსებობა: Cd₃Cu, Cd₈Cu₅, Cd₃Cu₄, CdCu₂ [92]. 28%Cu-ის შემცველ შენადნობში დომინირებს γ-ფაზა (მყარი ხსნარი Cd₈Cu₅-ის საფუძველზე); შენადნობი, რომელიც 50%Cu-ს შეიცავს, წარმოადგენს ნარევს Cd₃Cu₄ + CdCu₂, ხოლო როცა შენადნობი 70%Cu-ს შეიცავს, იგი ნარევს CdCu₂ + α წარმოადგენს. დექლორირების პროცესი აქტიურად მიმდინარეობს აგრეთვე Cd-Ni-ის შენადნობებზე. ეს სისტემა Ni-ის დაბალი (2%-მდე) შემცველობის უბანში წარმოადგენს ევტეტიკურ ნარევს Cd + γ, სადაც γ-ფაზა ქიმიურ ნაერთს Cd₂₁Ni₅ წარმოადგენს. დექლორირების პროცესში საკმაოდ აქტიურ ელექტროდს წარმოადგენს აგრეთვე Cd-Ag-ის შენადნობი. მოცემული სისტემა ვერცხლის დაბალი (5%-მდე) შემცველობის უბანში შედგება ნაერთის Cd₃Ag საფუძველზე წარმოქმნილი მყარი ხსნარისაგან. იმ შენადნობების ელექტროდების შემთხვევაში, რომელთა მდგომარეობის დიაგრამები არ შეიცავენ ქიმიურ ნაერთებს,

დექლორირების პროცესი შედარებით დაბალი სიჩქარით ხორციელდება. ასე, მაგალითად, საკმაოდ ინერტულია აღნიშნულ პროცესში შენადნობები Cd-Hg, Cd-In, Cd-Sn, Cd-Pb, რომლებიც წარმოადგენენ კომპონენტებისა ან მათ მიერ წარმოქმნილი შეზღუდული მყარი ხსნარების ევტექტიკურ ნარევებს [92,104].

იმის გათვალისწინებით, რომ კადმიუმს საკმაოდ უარყოფითი სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი გააჩნია ($-0,402\text{ვ}$ წყალბადური ელექტროდის მიმართ), არ არის გამორიცხული, რომ დენის მნიშვნელობა კადმიუმისა და მისი შენადნობების ელექტროდების შემთხვევაში ვოლტამპეროგრამების საწყის მონაკვეთებზე (და აგრეთვე ზღვრული დენის სიდიდეები) შეიცავს ნაწილობრივ Cd-ის ანოდური გახსნის დენს. მაგრამ ჩვენი ექსპერიმენტული მონაცემები არ ადასტურებენ ამ მოსაზრებას. თუ დექლორირების პროცესების დენი კადმიუმის შენადნობების ელექტროდებზე ნაწილობრივ განპირობებულია კადმიუმის ანოდური გახსნის პროცესით, მაშინ ადგილი უნდა ჰქონდეს კორელაციას ზღვრული დენის მნიშვნელობებსა და შენადნობის შემადგენელი მეტალების სტანდარტული პოტენციალების სხვაობას შორის. უნდა აღინიშნოს, რომ აღნიშნულ შენადნობებში კადმიუმს ყველა შემთხვევაში უფრო უარყოფითი სტანდარტული პოტენციალი გააჩნია. ქვემოთ მოყვანილია კადმიუმისა და შენადნობების სხვა კომპონენტების სტანდარტული პოტენციალების სხვაობის სიდიდეები:

Cd-In: 0,059ვ	Cd-Cu: 0,739ვ
Cd-Ni: 0,152ვ	Cd-Ag: 1,201ვ
Cd-Sn: 0,266ვ	Cd-Hg: 1,256ვ
Cd-Pb: 0,276ვ	

როგორც ვხედავთ, აღნიშნული სხვაობის სიდიდეები საკმაოდ ფართო ინტერვალში თავსდება. თუ კადმიუმის ანოდური გახსნის დენის წვლილი დექლორირების პროცესის ზღვრული დენების შესაბამის მნიშვნელობებში შესამჩნევია, მაშინ $i_{\text{ზღვ}}$ -ის სიდიდეები უფრო მაღალი უნდა იყოს იმ შენადნობების შემთხვევაში, რომელთა კომპონენტების სტანდარტული პოტენციალების სხვაობა უფრო დიდია. პირველი შეხედვით, ეს მოსაზრება

მტკიცდება Cd-Cu შენადნობის შემთხვევაში, სადაც ზღვრულ დენებს მაღალი სიდიდეები გააჩნია და პოტენციალთა სხვაობა დიდია. მაგრამ უფრო დიდი სხვაობა სტანდარტულ პოტენციალთა შორის არსებობს Cd-Ag და Cd-Hg შენადნობების შემთხვევაში, მაგრამ ზღვრული დენების სიდიდეები აქ ბევრად ნაკლებია, ვიდრე Cd-Cu შენადნობის შემთხვევაში. საკმაოდ მაღალი ზღვრული დენები შეიმჩნევა Cd-Ni შენადნობების ელექტროდებზე, მაგრამ პოტენციალთა სხვაობა აქ დაბალია. ამრიგად, კორელაცია დექლორირების პროცესების (ძირითადად, ტრიქლორმმარმჟავას დექლორირების პროცესების) ზღვრული დენებისა და კადმიუმისა და შენადნობებში მისი კომპონენტების სტანდარტული პოტენციალების სხვაობის სიდიდეებს შორის არ შეიმჩნევა. ეს კი იმის მაჩვენებელია, რომ კადმიუმის ანოდური გახსნის პროცესი არ თამაშობს რაიმე შესამჩნევ როლს დექლორირების პროცესების კადმიუმზე და მის შენადნობებზე შესწავლის პირობებში.

გარემოს ბუნება. როგორც უკვე იყო აღნიშნული, წყლისა და შედარებით დაბალფუძიანი ორგანული გამხსნელების (აცეტონი, ეთანოლი, დიმეთილფორმამიდი) ნარევებში პროცესის სიჩქარის შემცირება ორგანული კომპონენტის შემცველობის გაზრდისას დაკავშირებულია ნარევების სიბლანტის ზრდასთან. საინტერესოა ის მონაცემები, რომლებიც მიღებულია წყლისა და მაღალფუძიანი პირიდინის ნარევებში. როგორც უკვე აღინიშნა, აქ პირიდინის მცირე დანამატები იწვევენ ტრიქლორმმარმჟავას დექლორირების ტალღების სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას და შემდგომ ნაკლებად გამოხატულ სიჩქარის ვარდნას პირიდინის დეციმოლურ კონცენტრაციამდე (ნახ.49). მაგრამ ამ მოვლენებს არ მოსდევს ნახევარტალღის პოტენციალის გადახრა უარყოფით მხარეს: როგორც ნახ.49-დან ჩანს, პირიდინის აღნიშნულ საკმაოდ ფართო კონცენტრაციულ ინტერვალში $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები პრაქტიკულად უცვლელი რჩება. უნდა აღინიშნოს, რომ პირიდინის დანამატების ამგვარი გავლენა დექლორირების პროცესის სიჩქარეზე შეიმჩნევა აგრეთვე დიქლორმმარმჟავას Cd-Cu შენადნობების ელექტროდებზე აღდგენის შემთხვევაშიც. აქ, უპირველეს ყოვლისა, აღსანიშნავია ის გარემოება, რომ პირიდინის მცირე დანამატები

საკმაოდ მკვეთრ მაინჰიბირებელ გავლენას ახდენენ იმ მჟავების ელექტროაღდგენაზე, სადაც პროცესის მალიმიტირებელ სტადიაში პროტონის დონორები მონაწილეობენ. მაგრამ, როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ამ შემთხვევაში პროცესის სიჩქარის ვარდნას თან ახლავს აგრეთვე ნახევარტალღის პოტენციალის შესამჩნევი გადახრა უარყოფით მხარეს, რაც დაკავშირებულია პროტონის დონორის ბუნების შეცვლასთან. საინტერესოა კიდევ ერთი ექსპერიმენტული ფაქტის აღნიშვნა. ჩვენს მიერ ნაჩვენები იყო, რომ ბრომმარმჟავასა და იოდმარმჟავას დეჰალოგენირების შემთხვევაში პირიდინის მცირე დანამატების გავლენა აღნიშნულ პროცესებზე პრინციპულად განსხვავდება ამ დანამატების დი- და ტრიქლორმარმჟავების დექლორირების პროცესებზე ზემოდ აღწერილი გავლენისაგან: დებრომირებისა და დეიოდირების ტალღების i_{ox} -ის სიდიდეები პირიდინის კონცენტრაციის გაზრდისას არ იცვლება, ხოლო $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები კი მკვეთრად გადაიხრება უფრო უარყოფით მხარეს (ნახ.53 და 55). ამრიგად, დი- და ტრიქლორმარმჟავების დექლორირების პროცესებზე პირიდინის მცირე დანამატების გავლენა საკმაოდ სპეციფიკური ხასიათისაა (რადგანაც ამ პროცესების მალიმიტირებელ სტადიაში არ მონაწილეობენ პროტონის დონორები, i_{ox} -ის სიდიდეები პირიდინის კონცენტრაციის გაზრდისას შესამჩნევად არ უნდა იცვლებოდეს). დექლორირების პროცესების აღნიშნული თავისებურებები დაკავშირებულია, ჩვენი აზრით, შემდეგ გარემოებებთან. უპირველეს ყოვლისა, ბრომისა და იოდის იონების ადსორბცია კონკურენტუნარიანია პირიდინის ადსორბციასთან შედარებით და, ამდენად, შესაბამისი პროცესების მაღალი სიჩქარის ერთერთი განმსაზღვრელი ფაქტორი – რეაქციის პროდუქტის (Br^- და I^- იონების) ადსორბცია ელექტროდზე ამ შემთხვევაში არ “ზარალდება” და პირიდინის ადსორბციის ფაქტორი მხოლოდ $E_{1/2}$ -ის სიდიდითა უარყოფით მხარეს გადახრით გამოიხატება. დექლორირების შემთხვევაში Cl^- იონის შედარებით სუსტი ადსორბცია ვერ უწევს კონკურენციას პირიდინის ადსორბციას. ამის გარდა, გარკვეულ როლს დექლორირების პროცესის სიჩქარის შემცირებაში პირიდინის კონცენტრაციის გაზრდისას თამაშობს აგრეთვე ხსნარის

გატუტიანება, რაც იწვევს ხსნარში რეაქციის პროდუქტების – ქლორიდ-იონების შეკავშირების გაძნელებას (განსაკუთრებით ტრიქლორმმარმჟავას დექლორირების შემთხვევაში, სადაც ქლორიდ-იონთა დიდი რაოდენობა წარმოიქმნება).

V.2. ნაჯერი მონოკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა

ჩვენს სამუშაოში შესწავლილია ნაჯერი მონოკარბონმჟავების ჰომოლოგიური რიგის პირველი სამი წარმომადგენლის: ჰიანჰველმჟავას, მმარმჟავასა და პროპიონის მჟავას ელექტროქიმიური ქცევა.

ყველა შესწავლილ ელექტროდზე აღნიშნული მჟავები წარმოქმნიან კარგად გამოხატულ ტალღებს, რომელთა $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები წარმოდგენილია ცხრილში 25. ამ ტალღების ზღვრული დენების სიდიდეები ემორჩილებიან წრფივ დამოკიდებულებას $i_{\text{ზღვ}} - \sqrt{\omega}$ (დიფუზიური რეჟიმი).

მონოკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა შესწავლილია აგრეთვე წყლის ნარევებში აცეტონთან, აცეტონიტრილთან, ეთანოლთან, დიმეთილფორმამიდთან და პირიდინთან. ამ უკანასკნელი მაღალფუძიანი გამხსნელის მცირე დანამატები (0,0005-0,01M) იწვევენ მჟავების ტალღების სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას და $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობების უფრო უარყოფით მხარეს გადახრას. დანარჩენი ნაკლებად ფუძიანი გამხსნელების შემცველობის გაზრდისას შეიმჩნევა ზღვრული დენის სიდიდეების თანდათანობითი შემცირება, რომელიც უფრო მკვეთრად არის გამოხატული წყლის ნარევებში ეთანოლთან და დიმეთილფორმამიდთან. ეს მოვლენები მიუთითებენ პროცესის სიჩქარეზე.

ცხრილი 25

ნაჯერი მონოკარბონმჟავების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები სხვადასხვა მყარი
ელექტროდისათვის 0,1M NaClO₄-ში

ელექტროდი	$-E_{1/2,3}$		
	HCOOH	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ COOH
Pt	0,47	0,51	0,50
Ta	1,06	1,07	1,08
Cu	0,93	0,98	1,01
Ni	0,72	0,78	0,81
Cu-Hg	1,47	ტალღა ცუდად არის გამოხატული	ტალღა ცუდად არის გამოხატული

მონოკარბონმჟავების ტალღები ამჟღავნებენ წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის ტალღების ყველა დამახასიათებელ თვისებებს: 1) $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა სიახლოვე (ან დამთხვევა) აღნიშნული პროცესის $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობებთან (0,0005M H₂SO₄-ის შემცველ 0,1M NaClO₄-ში); 2) $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეთა კანონზომიერი ზრდა ხსნარში H₂SO₄-ის მცირე დანამატების შეტანისას; 3) პირიდინის მცირე დანამატების შეტანასთან დაკავშირებული ზემოდ აღწერილი მოვლენები; 4) Cd-Sn შენადნობების ელექტროდებში Sn-ის შემცველობის გაზრდით გამოწვეული $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა შესამჩნევი გადახრა ნაკლებად უარყოფით მხარეს. აქედან გამომდინარე, მონოკარბონმჟავების ვოლტამპეროგრამებზე არსებული ტალღები წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს შეესაბამება.

V.3. აზოტოვანი მჟავას ელექტროქიმიური ქცევა

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, აზოტოვანი მჟავას ელექტროქიმიური ქცევა შესწავლილი იყო ძირითადად პოლაროგრაფიულ პირობებში. ჩვენს სამუშაოში HNO₂-ის ვოლტამპერომეტრია შესწავლილია მყარ ელექტროდებზე წყალხსნარებში და შერეულ გარემოში.

HNO₂-ის ხსნარებში 0,1M NaClO₄-ში და 0,1M (NH₄)₂SO₄-ში ყველა გამოყენებულ ელექტროდზე წარმოიქმნება კარგად გამოხატული ტალღები,

რომელთა ზღვრული დენების მნიშვნელობები ემორჩილება წრფივ დამოკიდებულებას $i_{\text{ზვ}} - \sqrt{\omega}$ (ნახ.56-ზე ნაჩვენებია Cu-სა და Cd-ის ელექტროდებზე რეგისტრირებული ვოლტამპეროგრამები). Cu-სა და Ni-ის ელექტროდების შემთხვევაში HNO_2 წარმოქმნის ორ ტალღას, რომელთა $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები 0,1M NaClO_4 -ში ტოლია -0,59ვ და -1,11ვ (Cu) და -0,34ვ და -0,78ვ (Ni). Cd-ის, Pt-სა და Cd-Hg-ის ელექტროდების შემთხვევაში HNO_2 წარმოქმნის თითო ტალღას; $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია შესაბამისად -0,84ვ, -0,45ვ-სა და -1,14ვ-ის (0,1M NaClO_4). 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ში ანალოგიური სურათი შეიმჩნევა, მაგრამ ტალღების სიმაღლე ამ შემთხვევაში ნაკლებია (ნახ.56). ფონის ხსნარში H_2SO_4 -ის მცირე რაოდენობების დამატებისას Cu-ის, Cd-სა და Ni-ის ელექტროდების შემთხვევაში შეიმჩნევა პირველი ტალღის (Cu, Ni) და Cd-ის ელექტროდის შემთხვევაში არსებული ტალღის $i_{\text{ზვ}}$ -ის სიდიდეთა ზრდა $\sim 10^{-3}\text{M}$ H_2SO_4 -ის შემცველობამდე, რის შემდეგ ეს სიდიდეები მხოლოდ მცირედ იცვლება; $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები ამ დროს პრაქტიკულად არ იცვლება. Pt-სა და Cu-Hg-ის ელექტროდების შემთხვევაში H_2SO_4 -ის მცირე რაოდენობათა დამატება ასევე იწვევს ტალღის სიმაღლის შესამჩნევ ზრდას, მაგრამ აქ ეს ზრდა გრძელდება H_2SO_4 -ის 10^{-3}M -ზე უფრო მაღალი კონცენტრაციების პირობებშიც. ფონის ხსნარში NaNO_2 -ის მცირე დანამატების შეტანისას შეიმჩნევა Cu-სა და Ni-ის შემთხვევაში არსებული პირველი ტალღებისა და დანარჩენი ელექტროდების შემთხვევაში არსებული ტალღების სიმაღლეების მკვეთრი შემცირება ($E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა შესამჩნევი ცვლილების გარეშე).

[38, 41]-ში მოტანილი მონაცემების შესაბამისად Cu-ის, Cd-სა და Ni-ის ელექტროდებზე HNO_2 აღდგება NH_4^+ იონის მაღალი დენით გამოსავლით (Cd-ის შემთხვევაში წარმოიქმნება აგრეთვე NH_3OH^+ იონი). ვერცხლისწყლის ელექტროდზე HNO_2 აღდგება მხოლოდ ძალიან მჟავა გარემოში ($\text{pH} < 1$), ხოლო პლატინის ელექტროდზე იგი არ აღდგება. ამ შედეგების მიხედვით და აგრეთვე ჩვენი ვოლტამპერომეტრული მონაცემების გათვალისწინებით, HNO_2 -ის პირველი ტალღები Cu-სა და Ni-ის ელექტროდების შემთხვევაში და აგრეთვე Cd-ის

ელექტროდზე არსებული ტალღა შეიძლება მივაწეროთ HNO_2 -ის NH_4^+ იონამდე აღდგენის პროცესს. პირობის: $i_d(\text{ანიონი}) / i_d(\text{H}_3\text{O}^+) > 1$ შესრულება (ჩვენს

შემთხვევაში ეს შეფარდება $10^{-3}M$ HNO_2 -ის შემცველ $0,1M$ $NaClO_4$ -ში $2,09$ -ის ტოლია) შეესაბამება ელექტროქიმიურად აქტიური ანიონის მქონე მჟავას ორი ტალღის არსებობას: აქედან პირველი შეესაბამება H_3O^+ იონების პროტონდონორული მოქმედების პირობებში მიმდინარე აღდგენის პროცესს, ხოლო მეორე – იგივე პროცესს H_2O მოლეკულების პროტონდონორული ფუნქციის პირობებში [1-3]. სწორედ აღნიშნულ შემთხვევას აქვს ადგილი Cu-სა და Ni-ის ელექტროდების შემთხვევაში. ამ ელექტროდების შემთხვევაში არსებული მეორე ტალღების მცირე სიმაღლე და მეორე ტალღების არყოფნა Cd-ის ელექტროდზე აიხსნება ნიტრიტ-იონის მცირე ვოლტამპერომეტრული აქტივობით, რის შედეგად ამ იონის ტალღები $0,1M$ $NaClO_4$ -ში Cu-სა და Ni-ის ელექტროდზე ემორჩილება შერეული კინეტიკის კანონზომიერებებს, ხოლო Cd-ის ელექტროდის შემთხვევაში საერთოდ არ წარმოიქმნება. HNO_2 -ის აღდგენის პროცესის განხორციელება Cu-სა და Ni-ის ელექტროდზე პირველი ტალღების უბანში და Cd-ის ელექტროდზე H_3O^+ იონის პროტონდონორული მოქმედების პირობებში დასტურდება აგრეთვე იმ გარემოებით, რომ შესაბამისი ტალღების სიმაღლე $0,1M$ $(NH_4)_2SO_4$ -ში ნაკლებია, ვიდრე $0,1M$ $NaClO_4$ -ში (ეს მჟავათა ელექტროაღდგენისათვის დამახასიათებელი ექსპერიმენტული ფაქტი აღწერილია [3]-ში). ყურადღებას იმსახურებს აგრეთვე HNO_2 -ის ტალღების სიმაღლის ზრდა Cu-ის, Cd-სა და Ni-ის ელექტროდების შემთხვევაში H_2SO_4 -ის შემცველობის გაზრდისას $\sim 10^{-3}M$ -მდე. $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდე ამ პირობებში წარმოადგენს აღსადგენი ნაწილაკების i_d -ის სიდიდეს (ამ ნაწილაკებს მოცემულ პირობებში HNO_2 -ის არადისოცირებული მოლეკულები წარმოადგენენ). ამ უკანასკნელთა დიფუზიის კოეფიციენტი, რომელიც ლევიჩის განტოლების დახმარებით გავთვალეთ, $1,53 \cdot 10^{-5}$ $cm^2/წმ$ -ის ტოლია.

Cu-Hg-სა და Pt-ის ელექტროდების შემთხვევაში HNO_2 -ის ვოლტამპეროგრამებზე ($0,1M$ $NaClO_4$) არსებული ტალღების $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები ახლოსაა წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის შესაბამის სიდიდეებთან (ეს უკანასკნელნი $0,0005M$ H_2SO_4 -ის შემცველ $0,1M$ $NaClO_4$ -ში

ტოლია -1,11ვ Cu-Hg-სათვის და -0,44ვ Pt-სათვის). ეს გარემოება შესაბამისი პრეპარატული კვლევების ზემოდ აღწერილ მონაცემებთან ერთად [38, 41] გვამღევს საშუალებას მივაწეროთ Cu-Hg-სა და Pt-ის ელექტროდების შემთხვევაში არსებული HNO_2 -ის ტალღები წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს. ამაზე მეტყველებს აგრეთვე ის გარემოებაც, რომ H_2SO_4 -ის მცირე დანამატები იწვევენ აღნიშნული ტალღების სიმაღლის ზრდას არა მარტო $\sim 10^{-3}\text{M}$ H_2SO_4 -მდე, არამედ ამ უკანასკნელის უფრო მაღალი შემცველობის პირობებშიც.

NaNO_2 -ის მცირე რაოდენობათა დამატებისას HNO_2 -ის ტალღების ზემოდ აღწერილი შესამჩნევი დაქვეითება დაკავშირებულია, როგორც ჩანს, წონასწორობის:



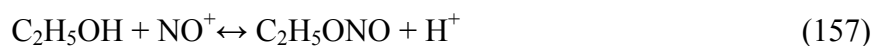
მარცხნივ გადახრასთან და წყალბადის იონთა კონცენტრაციის შემცირებასთან.

HNO_2 -ის წყალხსნარებში ორგანული გამხსნელების დამატება იწვევს აზოტოვანი მჟავას ვოლტამპერომეტრიის სურათის შესამჩნევ ცვლილებას. აცეტონთან, აცეტონიტრილთან და დიმეთილფორმამიდთან წყლის ნარევების შემთხვევაში ორგანული კომპონენტის შემცველობის ზრდა იწვევს HNO_2 -ის ტალღების სიმაღლის შემცირებას ყველა ელექტროდზე, რომელიც უფრო მკვეთრად არის გამოხატული სისტემაში წყალი-დიმეთილფორმამიდი, ნაკლებად – სისტემაში წყალი-აცეტონი და ყველაზე სუსტად – სისტემაში წყალი-აცეტონიტრილი. ეს გარემოება მოწმობს ორგანული კომპონენტის შემცველობის გაზრდისას ნარევების სიბლანტის ზრდის შესამჩნევ როლზე. ამაზე მიუთითებს აგრეთვე HNO_2 -ის ტალღების სიმაღლის გარკვეული ზრდა სისტემაში წყალი-აცეტონი და განსაკუთრებით წყლისა და აცეტონიტრილის ნარევებში ორგანული კომპონენტის შედარებით მაღალი (>40-50%) შემცველობის პირობებში, როცა ნარევის სიბლანტე მცირდება.

ისევე, როგორც სხვა ელექტროქიმიურად აქტიური ანიონების შემცველი მჟავების ელექტროაღდგენის შემთხვევაში, პირიდინის უკვე ძალიან მცირე დანამატები (0,001-0,01M) იწვევენ HNO_2 -ის ვოლტამპეროგრამების მკვეთრ

ცვლილებას. პროტონის რაოდენობრივი გადასოლვატაციის გამო ეს უკანასკნელი პირიდინის შემცველობისას $\geq 10^{-3}M$ ($10^{-3}M$ HNO_2 -ის შემცველ $0,1M$ $NaClO_4$ -ში) პირიდინიუმის კათიონის ფორმით არსებობს, რაც იწვევს HNO_2 -ის ტალღების სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას და $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობათა გადახრას უფრო უარყოფით მხარეს (ნახ.57). $C_5H_5NH^+$ იონების პროტონდონორული მოქმედების პირობებში HNO_2 -ის კარგად გამოხატული ტალღები შეიმჩნევა მხოლოდ Pt-სა და Ni-ის (პირიდინის $0,1M$ -მდე) ელექტროდების შემთხვევაში.

შესამჩნევი თავისებურებებით გამოირჩევა HNO_2 -ის ვოლტამპეროგრამები წყლისა და ეთანოლის ნარევებში. აქ ეთანოლის შემცველობის ზრდა იწვევს HNO_2 -ის ტალღების სიმაღლის ბევრად უფრო მკვეთრ შემცირებას, ვიდრე, მაგალითად, სისტემის წყალი-დიმეთილფორმამიდი შემთხვევაში, რომელიც ასევე ხასიათდება სიბლანტის მკვეთრი ზრდით ორგანული კომპონენტის შემცველობის გაზრდისას (ეს კარგად ჩანს ნახ.58-დან, სადაც HNO_2 -ის ტალღების სიმაღლის შემცირებასთან ერთად ნაჩვენებია ნარევების სიბლანტის ზრდა ორგანული კომპონენტის კონცენტრაციის გაზრდისას; სიბლანტის სიდიდეები აღებულია [51,105]-დან). მაგრამ $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ამ პირობებში არ გადაიხრება უფრო უარყოფით მხარეს, როგორც სხვა წყალ-ორგანული ნარევების შემთხვევაში: ისინი მხოლოდ უმნიშვნელოდ იცვლებიან. როგორც ჩანს, აღწერილი მოვლენა დაკავშირებულია სისტემაში წყალი-ეთანოლი HNO_2 -ის ეთერიფიკაციის რეაქციის განხორციელებასთან. ცნობილია [50], რომ მოცემული რეაქცია ხორციელდება მჟავას თანაობისას დაბალ ტემპერატურაზე; თანამედროვე წარმოდგენების მიხედვით, რეაქციაში მონაწილეობას ღებულობს ნიტროზონიუმის კათიონი, რომელიც აზოტოვანი მჟავასაგან წარმოიქმნება:



მაგრამ ჩვენს მიერ მიღებული შედეგები, რომლებიც მეტყველებენ ეთერიფიკაციის რეაქციის მიმდინარეობაზე 10^{-3}M HNO_2 -ის შემცველ $0,1\text{M}$ NaClO_4 -ში წყლისა და ეთანოლის ნარევებში, მიუთითებენ მოცემული პროცესის განხორციელების შესაძლებლობაზე ნიტროზონიუმის კათიონის მონაწილეობის გარეშე. ცნობილია, რომ ეს უკანასკნელი არსებობს მხოლოდ კონცენტრირებული მჟავების გარემოში; ასე, მაგალითად, გოგირდმჟავას ხსნარებში NO^+ იონები წარმოიქმნება მხოლოდ 50%-ზე უფრო მაღალი H_2SO_4 -ის კონცენტრაციის პირობებში [106]. [107]-ის მონაცემებით, რეაქციის (156) pK_a -ს მნიშვნელობა -6,5 – -

8,5 ფარგლებში იმყოფება; ამრიგად, ჩვენს მიერ გამოყენებულ ხსნარებში მისი წონასწორობა ძლიერად არის გადახრილი HNO_2 -ის მხარეს.

V.4. მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ჩვენს სამუშაოში შესწავლილია ორი სუსტი არაორგანული ორფუძიანი მჟავას – მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა. უნდა აღინიშნოს, რომ ეს მჟავები მცირედ იხსნებიან წყალში, რის გამოც მათი თვისებების შესწავლა გარკვეულ სიძნელეებთან არის დაკავშირებული. ვოლტამპერომეტრული კვლევები კი, რომლებიც საკვლევი ნივთიერების ძალიან მცირე კონცენტრაციებს მოითხოვენ, გვაძლევენ არა მარტო მოცემული ნაერთების ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლის, არამედ მათი სხვა თვისებების შეფასებისა თუ განსაზღვრის შესაძლებლობას. კერძოდ, როგორც ნახსენები იყო ლიტერატურის მიმოხილვაში, მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების დისოციაციის კონსტანტების მნიშვნელობები, რომლებიც სხვადასხვა საცნობარო და სასწავლო წყაროებში არის წარმოდგენილი, შესამჩნევად განსხვავდება ერთმანეთისაგან; ამიტომ, ჩვენის აზრით, ვოლტამპერომეტრული შედეგების გამოყენება მოგვცემდა ამ მჟავების დისოციაციის კონსტანტების სწორი შეფასების საშუალებას.

მოლიბდენის მჟავა. ყველა გამოყენებულ ელექტროდზე 0,1M NaClO_4 -ში და 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ში H_2MoO_4 წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს, რომელთა ზღვრული დენების სიდიდეები ემორჩილებიან წრფივ დამოკიდებულებას $i_{\text{ზღვ}} - \sqrt{\omega}$ (ნახ.59-ზე წარმოდგენილია Cu-Hg-ის ელექტროდზე რეგისტრირებული

ვოლტამპეროგრამები). გაზომვების პროცესში ელექტროდების ზედაპირზე მუქი აფსკი წარმოიქმნებოდა (ადრე შესრულებულ სამუშაოებში [108-111] ნაჩვენებია, რომ Mo(VI)-ის ნაერთთა მჟავა ხსნარებში ელექტროქიმიური ან ქიმიური აღდგენის პროდუქტს წარმოადგენს ე.წ. “მოლიბდენის სილურჯე” – მოლიბდენის ოქსიდებისა და ჰიდროქსიდების რთული ნარევი, რომელშიც Mo-ის დაჟანგულობის ხარისხი 5-6 ფარგლებშია). H_2MoO_4 -ის ელექტროქიმიური ქცევის ძირითადი დამახასიათებელი მომენტები შემდეგია: 1) 0,1M $NaClO_4$ -ში ერთი ტალღის წარმოქმნა, რომლის $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები სხვადასხვა ელექტროდებისათვის ძალიან მცირედ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან (Cu, Sn: -0,51ვ; Cu-Hg: -0,5ვ; Ni: -0,53ვ); 2) ორი ტალღის წარმოქმნა 0,1M $(NH_4)_2SO_4$ -ში Sn-სა და Cu-Hg-ის ელექტროდებზე, რომელთა $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები შესაბამისად ტოლია -0,58ვ და -0,82ვ (Sn) და -0,52ვ და -0,79ვ (Cu-Hg); 3) H_2MoO_4 -ის $i_{\text{ზღ}}$ -ის

მნიშვნელობათა ზრდა H_2SO_4 -ის დამატებისას ამ უკანასკნელის 0,0005M კონცენტრაციამდე და მათი შემცირება H_2SO_4 -ის შემცველობის შემდგომი გაზრდის პირობებში როგორც 0,1M NaClO_4 -ში, ასევე 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ში; 4) H_2MoO_4 -ის $i_{\text{ფ}}$ -ის სიდიდეთა შემცირება Na_2MoO_4 -ის მცირე რაოდენობების (~0,002M-მდე) დამატებისას და $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობათა ერთდროული გადახრა უარყოფით მხარეს.

0,1M NaClO_4 -ში და 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ში H_2SO_4 -ის დანამატების გარეშე H_2MoO_4 -ის ქრონოვოლტამპეროგრამებზე არ შეიმჩნევა დენის პიკები; H_2SO_4 -ის დამატებისას კი ადგილი აქვს ამ პიკების წარმოქმნას. ამ უკანასკნელთა პარამეტრების დახმარებით განსაზღვრულია ალდგენის პროცესის სიჩქარის კონსტანტები k_0 , რომელთა მნიშვნელობები ტოლია $(1,1 \div 8,2) \cdot 10^{-6}$ სმ/წმ (0,1M NaClO_4) და $(1,7 \div 4,5) \cdot 10^{-7}$ სმ/წმ (0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

აღწერილი ექსპერიმენტული მონაცემების ერთობლიობა გვიჩვენებს, რომ H_2MoO_4 , როგორც ბევრი სხვა ელექტროქიმიურად აქტიური ანიონების შემცველი მჟავა, ალდგება პირველი ტალღის უბანში H_3O^+ იონთა პროტონდონორული მოქმედების პირობებში. 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ში არსებული მეორე ტალღა შეესაბამება NH_4^+ იონთა პროტონდონორული მოქმედებით მიმდინარე ალდგენით პროცესს. 0,1M NaClO_4 -ში მეორე ტალღის არარსებობა დაკავშირებულია იმ ფაქტთან, რომ

Mo(VI) წყლის მოლეკულების პროტონდონორული ფუნქციის პირობებში ტალღას არ წარმოქმნის [111].

მოლიბდენის მჟავას ხსნარებში (ისევე, როგორც სხვა სუსტი მჟავების შემთხვევაში) არსებობს ორი პოტენციური დეპოლარიზატორი: არადისოცირებული მჟავა და მონოანioni. ჩვენი მონაცემები მეტყველებენ იმაზე, რომ ძირითად დეპოლარიზატორს მჟავას მოლეკულა წარმოადგენს. ამაზე მეტყველებს საკმაოდ იშვიათი მოვლენა, რომელიც დაფიქსირებულია ჩვენს მიერ H_2MoO_4 -ის ვოლტამპერომეტრიის შესწავლისას: $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა სიახლოვე ყველა გამოყენებული საელექტროდე მეტალისათვის ($-0,47 \div -0,53$). შედარებისათვის მოვიყვანთ სხვადასხვა ელექტროდებისათვის არსებულ $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა სხვაობას უფრო ძლიერი მჟავების აღდგენის შემთხვევებში, სადაც დეპოლარიზატორს ანიონი წარმოადგენს: $0,5$ ვ H_5IO_6 -ის აღდგენისას, $0,42$ ვ HBrO_3 -ის შემთხვევაში, $0,37$ ვ H_2SeO_3 -ის აღდგენისას, $0,15$ ვ HIO_3 -ის შემთხვევაში [3]. გასაგებია, რომ ნეიტრალური ნაწილაკების (მჟავას მოლეკულების) აღდგენისას ელექტროდების ბუნებასთან დაკავშირებული ფაქტორების (ორმაგი შრის აღნაგობა, ნულოვანი მუხტის პოტენციალის სიდიდე და სხვ.) გავლენა აღდგენით პროცესზე (რომელიც ასე მკვეთრად ვლინდება ანიონების აღდგენისას) არ არის ისე შესამჩნევი.

ყურადღებას იქცევს Mo(VI)-ის ვოლტამპერომეტრიის სურათი ხსნარში H_2SO_4 -ის მცირე დანამატების შეტანის პირობებში ($i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეთა თავდაპირველი ზრდა $\sim 0,0005\text{M}$ H_2SO_4 -მდე, ხოლო შემდეგ – ამ სიდიდეთა სტაბილიზაცია და შემდგომი შემცირება). ტალღის სიმაღლის ზრდა დაკავშირებულია როგორც პროტონის დონორების – H_3O^+ იონების კონცენტრაციის ზრდასთან, ასევე დეპოლარიზატორის – H_2MoO_4 -ის მოლეკულების შემცველობის ზრდასთან. რაც შეეხება H_2SO_4 -ის კონცენტრაციის შემდგომ ზრდასთან დაკავშირებულ მოვლენებს ($i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეთა შემცირება და $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობების ნაკლებად უარყოფით მხარეს გადახრა, რასაც ტალღის ფორმის ცვლილება მოჰყვება), ისინი გამოწვეულია (როგორც $0,1\text{M}$ NaClO_4 -ში, ასევე $0,1\text{M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ში) დეპოლარიზატორის ბუნების თანდათანობით

ცვლილებასთან რთული კონდენსირებული იზოპოლიანიონების $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$, $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$ და სხვ.) და შესაბამისი ჰიდროანიონების შემცველ მჟავათა წარმოქმნის გამო [112]. ამ უკანასკნელთა შემცველობის გაზრდისა და H_2MoO_4 -ის კონცენტრაციის შემცირების პირობებში ადგილი აქვს $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეთა შემცირებას აღსადგენ ნაწილაკთა ზომის გაზრდისა და მათი დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობათა შესაბამისი შემცირების გამო. $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა გადახრა ნაკლებად უარყოფით მხარეს დაკავშირებულია, ჩვენი აზრით, პროცესის პროდუქტის – “მოლიბდენის სილურჯის” სტრუქტურის უფრო ადვილ ფორმირებასთან Mo(VI) -ის აღნიშნული რთული იზოპოლიფორმების აღდგენისას.

H_2MoO_4 -ის წყალხსნარში ორგანული გამხსნელების შეტანა შესამჩნევად ცვლის Mo(VI) -ის ვოლტამპერომეტრიის სურათს. შედარებით ნაკლებად ფუძიანი გამხსნელების კონცენტრაციის ზრდასთან დაკავშირებული $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეთა თავდაპირველი შესამჩნევი ვარდნა დაკავშირებულია ნარევების სიბლანტის ზრდასთან და ყველაზე მკვეთრად არის გამოხატული სისტემაში წყალი-დიმეთილფორმამიდი, ნაკლებად – სისტემაში წყალი – აცეტონი და ყველაზე სუსტად – წყლისა და აცეტონიტრილის ნარევებში. $i_{\text{ზღ}}$ -ის მნიშვნელობათა გარკვეული ზრდა აღნიშნული გამხსნელების მაღალკონცენტრირებულ ($\geq 90\%$) ხსნარებში დაკავშირებულია ამ უკანასკნელთა შედარებით მცირე სიბლანტესთან. პროცესის თავისებურება აღნიშნულ გარემოში დაკავშირებულია აგრეთვე პროცესის ბუნების ცვლილებასთან, რადგანაც მისი პროდუქტის – “მოლიბდენის სილურჯის” სტრუქტურის ფორმირება წყლის მცირე შემცველობის პირობებში გამწვანებულია (ცნობილია, რომ “სილურჯის” შემადგენლობაში შედის ჰიდრატული და ჰიდროქსიდური ფორმები, მაგალითად, $\text{MoO}_{2,88} \cdot \text{H}_2\text{O}$, MoO_2OH და სხვ. [109, 110, 112, 113-115]). ამაზე მეტყველებს აგრეთვე ის გარემოება, რომ აცეტონის, აცეტონიტრილის და დიმეთილფორმამიდის მაღალკონცენტრირებულ ხსნარებში ვოლტამპეროგრამების რეგისტრაციის პროცესში აფსკი ელექტროდების ზედაპირზე არ წარმოიქმნება.

პირიდინის მცირე დანამატები (0,001-0,002M) 0,001M H_2MoO_4 -ის შემცველ 0,1M NaClO_4 -ის შემთხვევაში შესამჩნევად ცვლიან H_2MoO_4 -ის აღდგენის

კინეტიკური პარამეტრების სიდიდეებს: $i_{\text{ფლ}}$ -ის მნიშვნელობები მკვეთრად მცირდება და 0,002M-ზე უფრო მაღალი პერიდინის კონცენტრაციის პირობებში მცირედ იცვლება, ხოლო $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები გადაიხრება უფრო უარყოფით მხარეს პერიდინის 0,02M შემცველობამდე $\sim 0,4$ ვ-ით. ეს მოვლენები დაკავშირებულია იმასთან, რომ თანდათანობით იცვლება როგორც დეპოლარიზატორის ბუნება (H_2MoO_4 -დან MoO_4^{2-} -მდე), ასევე პროტონის დონორის ბუნება (H_3O^+ -დან $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ -მდე). 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ში Mo(VI)-ის $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდე თანდათანობით მცირდება პერიდინის $\sim 0,08$ M შემცველობამდე, ხოლო $E_{1/2}$ -ის სიდიდე გადაიხრება უფრო უარყოფით მხარეს პერიდინის 0,004M-მდე, რის შემდეგ მცირედ იცვლება. ეს მოვლენები დაკავშირებულია ხსნარში პროტონის აქტიური დონორების – NH_4^+ იონების არსებობით.

გოლფრამის მჟავა. H_2WO_4 0,1M NaClO_4 -ში ყველა შესწავლილ ელექტროდზე წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს, რომელთა $i_{\text{ფლ}}$ -ის მნიშვნელობები ემორჩილებიან წრფივ დამოკიდებულებას $i_{\text{ფლ}} - \sqrt{\omega}$. მოლიბდენის მჟავას შემთხვევისაგან განსხვავებით, H_2WO_4 -ის ტალღების $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ამჟღავნებენ ელექტროდის ბუნებისაგან მკვეთრ დამოკიდებულებას: -0,54ვ (Pt), -0,68ვ (Ni), -0,84ვ (Cu), -0,96ვ (Sn), -1,05ვ (Cu-Hg). H_2WO_4 -ის ვოლტამპეროგრამების რეგისტრაციის პროცესში აფსკი ელექტროდების ზედაპირზე არ წარმოიქმნება. 0,1M NaClO_4 -ში H_2SO_4 -ის მცირე დანამატების შეტანისას ტალღების სიმაღლე იზრდება დამატებული მჟავას კონცენტრაციის პროპორციულად; $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ამ დროს მხოლოდ მცირედ იცვლება. Na_2WO_4 -ის მცირე დანამატების შეტანა იწვევს ტალღის სიმაღლის სწრაფ შემცირებას; 0,001M H_2WO_4 -ის შემცველ ხსნარში $6 \cdot 10^{-4}$ M Na_2WO_4 -ის დამატების შემდეგ ტალღა აღარ შეიმჩნევა ($E_{1/2}$ -ის სიდიდეების ცვლილება ამ დროს ძალზედ მცირეა).

0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ში H_2WO_4 -ის ტალღები უფრო ცუდად არის გამოხატული, ვიდრე 0,1M NaClO_4 -ში.

აღწერილი ექსპერიმენტული მონაცემების ერთობლიობა (და, უპირველეს ყოვლისა, H_2WO_4 -ის $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა სიახლოვე წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის ნახევარტალღის პოტენციალთა მნიშვნელობებთან შესაბამის

ელექტროდებზე) მოწმობს იმაზე, რომ ვოლფრამის მჟავას ვოლტამპეროგრამებზე არსებული ტალღები წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს შეესაბამება. ეს შედეგი შეესაბამება ლიტერატურაში ადრე აღწერილ მონაცემებს [108, 111], რომელთა მიხედვით W(VI)-ის ნაერთები უფრო ინერტულია ალდგენის მიმართ, ვიდრე Mo(VI)-ის ნაერთები: მხოლოდ 0,1M HCl-ში, სადაც W(6+) არსებობს რთული იზოპოლიანიონების სახით, წარმოიქმნება მისი ტალღები Pb-სა და Cu-Hg-ის ელექტროდზე.

H₂WO₄-ის ელექტროქიმიური ქცევა შერეულ გარემოში ასევე დამახასიათებელია წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესისათვის, რაც არაერთხელ იყო აღწერილი ადრე: $i_{\text{ფლ}}$ -ისა და $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა თანდათანობითი ცვლილება წყლისა და ნაკლებად ფუძიანი გამხსნელების ნარევებში ორგანული კომპონენტის შემცველობის გაზრდისას და აღნიშნული პარამეტრების მკვეთრი ცვლილება ($i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეთა ვარდნა და $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობათა გადახრა უფრო უარყოფით მხარეს) მაღალფუძიანი პირიდინის უკვე მცირე კონცენტრაციების (0,0001-0,001M) პირობებში.

V.5. ვოლტამპერომეტრული მონაცემებით სუსტი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრისა თუ შეფასების ზოგიერთი საკითხის შესახებ

იმისათვის, რომ სუსტი მჟავების ვოლტამპერომეტრიის შესწავლის შედეგები გამოყენებული იყოს ამ მჟავების დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეების განსაზღვრისა ან შეფასებისათვის, საჭიროა, უპირველეს ყოვლისა,

ამ შედეგების საფუძველზე ხსნარში არსებული წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ზუსტი მნიშვნელობის დადგენა. მოცემულ და წინა თავებში წარმოდგენილი დიდი ექსპერიმენტული მასალა სუსტი ორგანული და არაორგანული მჟავების (როგორც ერთ-, ასევე ორ- და მეტფუმიანი) ვოლტამპერომეტრულ ქცევასთან დაკავშირებით გვაძლევს საშუალებას მოცემულ საკითხზე მსჯელობისა. ქვემოთ განხილული იქნება როგორც წყალხსნარების, ასევე შერეული გარემოს შემთხვევები.

V.5.1. წყალხსნარები

რადგანაც სუსტი მჟავების ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლის ძირითად მეთოდს ჩვენს სამუშაოში მბრუნავი დისკის ელექტროდის მეთოდი წარმოადგენს, ზღვრული დიფუზიური დენების ექსპერიმენტულად განსაზღვრული სიდიდეებიდან წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ლევიჩის განტოლების დახმარებით განსაზღვრისათვის აუცილებელია აღნიშნულ იონთა დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობის ცოდნა მოცემულ ექსპერიმენტულ პირობებში (როგორც წესი, 0,1M NaClO₄-ის გარემოში გარკვეული ტემპერატურის დროს). ამისათვის ჩვენ გამოვიყენეთ H₃O⁺ იონთა i_d-ის ექსპერიმენტული სიდიდეები, რომლებიც განსაზღვრული იყო სხვადასხვა ელექტროდებზე 0,0005M H₂SO₄-ის (ან 0,001M HCl-ის) შემცველ 0,1M NaClO₄-ში. 20°C-ზე ეს სიდიდე 2,3·10⁻³ ა/სმ²-ის ტოლია. ამ მნიშვნელობის მართებულობის შესამოწმებლად და H₃O⁺ იონის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდის მისაღებად ეს უკანასკნელი გათვლილი იყო გრეგორი-რიდიფორდის განტოლების [56] დახმარებით (ეს განტოლება ლევიჩის განტოლებაზე უფრო ზუსტია); იგი აღმოჩნდა 7,71·10⁻⁵ სმ²/წმ-ის ტოლი. ეს მნიშვნელობა ახლოსაა სიდიდეებთან, რომლებიც მიიღეს შტაკელბერგმა, ფილშტიხმა და იანმა [116, 117] 1M KCl-ში მბრუნავი დისკის ელექტროდის მეთოდით (7,5·10⁻⁵ სმ²/წმ 23°C-ზე) და კოტრელის მეთოდით (7,3·10⁻⁵ სმ²/წმ 25°C-ზე). იმის გათვალისწინებით, რომ i_d-ის მნიშვნელობა 0,0005M H₂SO₄-ის (ან 0,001M HCl-ის) შემცველ 0,1M NaClO₄-ში შეესაბამება 0,001M H₃O⁺-ს, სუსტი

მჟავას i_d -ის სიდიდიდან (თუ იგი წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს შეესაბამება) შეიძლება მივიღოთ მჟავას ხსნარში არსებული H^+ იონთა კონცენტრაციის მნიშვნელობა (ეს უკანასკნელი შეიძლება გაითვალისწინოთ აგრეთვე i_d -ის სიდიდიდან ლევიჩისა ან გრეგორი-რიდიფორდის განტოლების [56] დახმარებით ზემოდ მოყვანილი H_3O^+ იონის დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობის გათვალისწინებით).

როგორც ცნობილია, ჩვენს სამუშაოში შესწავლილია როგორც ელექტროქიმიურად აქტიური ანიონების შემცველი სუსტი მჟავები, ასევე ისეთი სუსტი მჟავები, რომლებიც არ შეიცავენ ამგვარ ანიონებს და მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის ტალღებს წარმოქმნიან. პირველი ჯგუფის მჟავების ელექტროაღდგენის პროცესებისათვის ჩვენს მიერ ადრე შემოთავაზებული იყო განტოლება [1-3], რომელიც აკავშირებს მჟავას ანიონისა და პროტონის დონორის (H_3O^+ იონი) ზღვრული დიფუზიური დენების სიდიდეთა შეფარდებას ამ ნაერთთა დიფუზიური ნაკადების პარამეტრებთან:

$$\frac{i_d^{an}}{i_d^{H_3O^+}} = n \frac{C_{an}}{C_{H_3O^+}} \left(\frac{D_{an}}{D_{H_3O^+}} \right)^{2/3}, \quad (158)$$

სადაც n – აღდგენის რეაქციაში მონაწილე ელექტრონების რიცხვია, C_{an} და $C_{H_3O^+}$ - შესაბამისად ანიონისა და H_3O^+ იონის კონცენტრაციები, D_{an} და $D_{H_3O^+}$ - შესაბამისი დიფუზიის კოეფიციენტები. იმ შემთხვევაში, როცა აღდგენას ერთფუძიანი მჟავა განიცდის და ხსნარში არსებული H_3O^+ იონები მიღებულია მისი დისოციაციის შედეგად, განტოლება შემდეგ სახეს მიიღებს:

$$\frac{i_d^{an}}{i_d^{H_3O^+}} = n \left(\frac{D_{an}}{D_{H_3O^+}} \right)^{2/3} \quad (159)$$

ეს განტოლება მჟავების აღდგენის პროცესის პოლარიზაციული მახასიათებლების ფორმის პროგნოზირების საშუალებას გვაძლევს. იმ შემთხვევაში, როცა სრულდება პირობა:

$$\frac{i_d^{an}}{i_d^{H_3O^+}} < 1, \quad (160)$$

პოლარიზაციულ მრუდზე შეინიშნება ერთი ტალღა, რომელიც შეესაბამება მჟავას ანიონის აღდგენას H_3O^+ იონთა პროტონდონორული მოქმედების პირობებში (ამ ტალღის $i_{\text{ფვ}}$ -ის სიდიდე წარმოადგენს ანიონის აღდგენის პროცესის i_d -ის მნიშვნელობას). როცა სრულდება პირობა:

$$\frac{i_d^{an}}{i_d^{\text{H}_3\text{O}^+}} > 1, \quad (161)$$

მჟავას აღდგენის ვოლტამპეროგრამაზე ორი ტალღა შეიმჩნევა: პირველი შეესაბამება მჟავას ანიონის აღდგენას H_3O^+ იონთა პროტონდონორული მოქმედების პირობებში (ამ ტალღის $i_{\text{ფვ}}$ -ის სიდიდე წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის i_d -ს წარმოადგენს), ხოლო მეორე – ანიონის აღდგენას წყლის მოლეკულების პროტონდონორული ფუნქციის პირობებში. ამ შემთხვევაში პირველი ტალღის $i_{\text{ფვ}}$ -ის მნიშვნელობიდან ზემოდ აღწერილი ხერხების დახმარებით შესაძლებელია წყალბადის იონთა კონცენტრაციისა და მჟავას დისოციაციის კონსტანტას განსაზღვრა (თუ მჟავა ერთფუძიანია ან თუ ორ- და მეტფუძიანი მჟავას დისოციაციის პირველ და მეორე კონსტანტებს შორის დიდი განსხვავება არსებობს; ამ უკანასკნელ შემთხვევაში განისაზღვრება K_a' -ის სიდიდე).

ელექტროქიმიურად აქტიური ანიონების შემცველი მჟავების ჯგუფიდან ჩვენს სამუშაოში განხილულია მალეინის, ფუმარის, მეზაკონის მჟავები, აცეტილენდიკარბონმჟავა, ბრომმარმჟავა, იოდმარმჟავა, დიქლორმარმჟავა, ტრიქლორმარმჟავა, აზოტოვანი მჟავა, მოლიბდენის მჟავა (ამ უკანასკნელის შემთხვევაში, როგორც ნაჩვენები იყო, ანიონი ელექტროქიმიურად აქტიურია მხოლოდ 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ში). აქედან (161) პირობას მხოლოდ აზოტოვანი და მოლიბდენის მჟავები აკმაყოფილებენ. დანარჩენი მჟავების შემთხვევაში შეფარდება $i_d^{an} / i_d^{\text{H}_3\text{O}^+}$ ერთზე ნაკლებია (ტრიქლორმარმჟავას შემთხვევაში დისოციაციის კონსტანტას მაღალი მნიშვნელობის გამო, რომელიც pK_a -ს სახით 0,66 უდრის [32], დისოციაცია პრაქტიკულად სრულია; იგივე შეიძლება ითქვას აგრეთვე დიქლორმარმჟავასა და აცეტილენდიკარბონმჟავას შემთხვევებში). მაშასადამე, მჟავას აღდგენის პირველი ტალღის $i_{\text{ფვ}}$ -ის სიდიდით შესაძლებელია

მხოლოდ HNO_2 -სა და H_2MoO_4 -ის დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრა. მაგრამ ის გარემოება, რომ სუსტი ორგანული მჟავების ელექტროაღდგენა, როგორც იყო ნაჩვენები მოცემულ და წინა თავებში, დამოკიდებულია ელექტროდის ბუნებაზე, გვადლევს მათი დისოციაციის კონსტანტების გათვლის საშუალებას. ეს მჟავები ზოგიერთ ელექტროდზე (Cu, Pt, Ta უჯერი დიკარბონმჟავების შემთხვევაში, Pt და Ta ბრომ- და იოდმარმჟავების შემთხვევაში) წარმოქმნიან არა მათი აღდგენის, არამედ მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის ტალღებს; ამ უკანასკნელთა i_d -ის მნიშვნელობებიდან კი შესაძლებელია H_3O^+ იონთა კონცენტრაციისა და დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეების გათვლა.

ჩვენს მიერ შესწავლილი ბევრი სუსტი ორგანული მჟავა წარმოქმნის მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღებს: ჭიანჭველმჟავა, ძმარმჟავა, პროპიონის, D-ღვინის, ლიმონის, მალონის, გლუტარის, ქარვის, ადიპინის, იტაკონის, ტრიმელიტის, ტრიმეზინის, პირომელიტის, მელიტის, ვოლფრამის მჟავები, მჟაუნმჟავა, ქლორძმარმჟავა. გასაგებია, რომ ამ მჟავების დისოციაციის კონსტანტების (მაღალფუძიანი მჟავების შემთხვევაში – K_a' -ს) სიდიდეების გათვლა შეიძლება მათი ტალღების $i_{\text{ზღ}}$ -სა და აქედან განსაზღვრული წყალბადის იონთა კონცენტრაციის სიდიდეებიდან. მაგრამ აქ მხედველობაში უნდა მივიღოთ ის გარემოება, რომ (როგორც ეს იყო აღნიშნული ლიტერატურის მიმოხილვაში) წყალბადის გამოყოფის ზღვრული დენი ზოგიერთი სუსტი მჟავას ხსნარებში დიფუზიურ შემადგენელთან ერთად შეიცავს აგრეთვე კინეტიკურ შემადგენელს, რომელიც დაკავშირებულია ელექტროდის მიმდებარე რეაქციულ შრეში წონასწორობის დარღვევასთან და მჟავას მოლეკულების დამატებითი დისოციაციის სიჩქარესთან. ეს შემადგენელი მით უფრო მეტია, რაც უფრო მცირეა მჟავას დისოციაციის კონსტანტა, და შეიძლება გახდეს იმის მიზეზი, რომ გაზომილი ზღვრული დენი იქნება “სუფთა” დიფუზიური დენისაგან განსხვავებული. ჩვენი სამუშაოს ერთერთ მიზანს წარმოადგენდა შემდეგი საკითხის გარკვევა: დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეთა რომელ ინტერვალში გაზომილი ზღვრული დენი შეესაბამება (ან კინეტიკური შემადგენელის გამო არ

შესაბამება) ხსნარში არსებულ წყალბადის იონთა კონცენტრაციას? ამ მიზნით ჩვენს სამუშაოში შესწავლილი მჟავების ზღვრული დენების სიდიდეების დახმარებით გათვლილი იყო მათი დისოციაციის კონსტანტების მნიშვნელობები, რომლებიც შედარებულია საცნობარო სიდიდეებთან.

ცხრილში 26 წარმოდგენილია შესწავლილი სუსტი მჟავების ჩვენს მიერ განსაზღვრული დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები 20°C -ზე (შესაბამისი საცნობარო მნიშვნელობები მოყვანილია ცხრილებში 1-3). ორფუძიანი მჟავებისა და ზოგიერთი სამფუძიანი მჟავას (რომელთა ხსნარებში წყალბადის იონთა ფორმირება პირველი ორი საფეხურის ხარჯზე ხდება) დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები გათვლილია განტოლებების (37) და (38) დახმარებით, სადაც გამოიყენებოდა $[\text{H}^+]$ -ის ჩვენს მიერ ვოლტამპერომეტრული მონაცემებით განსაზღვრული სიდიდეები და x -სა და y -ის მნიშვნელობები ცხრილებიდან 4 და 6 (პირველ საფეხურზე არასრული დისოციაციის შემთხვევა). იმ ორ- და მეტფუძიანი მჟავებისათვის, რომელთა შემთხვევაში K_a' -ს მაღალი სიდიდის გამო დისოციაცია პირველ საფეხურზე პრაქტიკულად სრულია (მჟაუნმჟავა, პირომელიტისა და მელიტის მჟავები), K_a'' -სა და K_a''' -ის სიდიდეები გათვლილია განტოლებების (71), (93) და (94) დახმარებით, რომლებშიც ჩასმულია ჩვენს მიერ ვოლტამპერომეტრული მონაცემებით განსაზღვრული $[\text{H}^+]$ -ის მნიშვნელობები და x -სა და y -ის სიდიდეები ცხრილიდან 7.

ჩვენს მიერ გათვლილი დისოციაციის კონსტანტებისა და შესაბამისი საცნობარო მნიშვნელობების შედარებიდან ჩანს, რომ ყველა შემთხვევაში განსხვავება მათ შორის ერთი რიგის ფარგლებშია მოქცეული (მაქსიმალური განსხვავება $\text{p}K_a$ -ს სიდიდეებს შორის – 0,79 პროპიონის მჟავას შემთხვევაში შეინიშნება). აქედან გამომდინარე, ვოლტამპერომეტრული მონაცემების საფუძველზე გათვლილი სუსტი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების მნიშვნელობები შეიძლება იყოს გამოყენებული აღნიშნული კონსტანტების სიდიდის პირველ მიახლოებაში შეფასებისას დენის კინეტიკური შემადგენლის გათვალისწინების გარეშე. ყველაზე დიდი განსხვავება გათვლილ და საცნობარო სიდიდეებს შორის არსებობს იმ მჟავების შემთხვევაში, რომელთა დისოციაციის

კონსტანტები 10^{-4} -ზე ნაკლებია. ამ შემთხვევაში ამ უკანასკნელთა ზუსტი განსაზღვრისათვის თუ დამაკმაყოფილებელი შეფასებისათვის აუცილებელია $i_{\text{ზვ}}$ -ის სიდიდეების კინეტიკური შემადგენლის გათვალისწინება. როცა მჟავას დისოციაციის კონსტანტას მნიშვნელობა 10^{-3} -ზე მეტია, ვოლტამპერომეტრული მონაცემებიდან გათვლილი სიდიდეები ახლოსაა (მთელ რიგ შემთხვევაში ძალიან ახლოსაა) საცნობარო სიდიდეებთან. ამ შემთხვევაში, როგორც ჩანს, კინეტიკური შემადგენელი იმდენად მცირეა, რომ შეიძლება მისი უგულვებელყოფა. როცა K_a -ს სიდიდეები 10^{-4} - 10^{-3} ინტერვალშია, ვოლტამპერომეტრული მეთოდები ზოგიერთი მჟავასათვის (HNO_2 , იოდმმარმჟავა, D-ლვინის, მეზაკონის, ფუმარის მჟავები) საკმაოდ კარგ შედეგებს გვაძლევს კინეტიკური კომპონენტის გათვალისწინების გარეშე.

ცხრილი 26

სუსტი მჟავების ჩვენი ვოლტამპერომეტრული მონაცემების გამოყენებით გათვლილი დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები (20°C)

მჟავა	pK_a'	pK_a''	pK_a'''
აზოტოვანი	3,27		
მალეინის	2,09		
ფუმარის	2,91	4,28	
მეზაკონის	2,99	4,68	
იტაკონის	3,66	5,26	
D-ლვინის	2,90	4,22	
ლიმონის	2,93	4,55	
ტრიმელიტის	2,50		
ტრიმეზინის	3,01	3,77	
მალონის	2,78	5,63	
ქარვის	3,89	5,32	
გლუტარის	3,96	5,06	
ადიპინის	4,06	5,06	
მჟაუნმჟავა		3,90	
პირომელიტის		2,89	4,50
მელიტის		2,23	3,29
ქლორმმარმჟავა	2,83		
ბრომმმარმჟავა	2,97		

იოდმარმჟავა	2,99		
ჭიანჭველმჟავა	3,16		
ძმარმჟავა	4,15		
პროპიონის	4,08		

იმ გარემოებიდან გამომდინარე, რომ ვოლტამპერომეტრული მეთოდების დახმარებით შესაძლებელია სუსტი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეების დამაკმაყოფილებელი (და მთელ რიგ შემთხვევაში – საკმაოდ ზუსტი) შეფასება, ჩვენ შევეცადეთ მოცემული თავის V.4. ნაწილში წარმოდგენილი მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების ვოლტამპერომეტრიის შესწავლის შედეგების გამოყენებით აღნიშნული მჟავების დისოციაციის პირველი კონსტანტების გათვლა (როგორც უკვე იყო ნახსენები ადრე, საცნობარო ლიტერატურაში მოყვანილია ამ კონსტანტების ძალიან განსხვავებული სიდიდეები, რაც ართულებს ჩვენს მიერ მიღებული მნიშვნელობების შემოწმებას).

H_2MoO_4 -ის მილიმოლურ ხსნარში პირველი ტალღის $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდიდან გათვლილი იყო წყალბადის იონთა კონცენტრაციისა და K_a' -ის სიდიდეები (მივიღეთ, რომ $K_a' \gg K_a''$, რაც ჩვეულებრივად შეინიშნება სუსტი არაორგანული მჟავების შემთხვევაში). K_a' -ის მნიშვნელობა $3,29 \cdot 10^{-4}$ -ის ტოლია, რაც ახლოსაა [51]-ში მოყვანილ სიდიდესთან ($2 \cdot 10^{-4}$).

H_2WO_4 -ის შემთხვევაში, რომელიც, როგორც ნაჩვენები იყო ზემოდ, ნეიტრალურ ფონებში მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღებს წარმოქმნის, ჩვენს მიერ გათვლილი K_a' -ს მნიშვნელობა $1,79 \cdot 10^{-4}$ -ის ტოლია.

V.5.2. შერეული გარემო

როგორც ცხრილიდან 26 ჩანს, ჩვენს მიერ შესწავლილი მთელი რიგი სუსტი მჟავასათვის ვოლტამპერომეტრული მონაცემების გამოყენებით გათვლილი დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები საკმაოდ ახლოსაა შესაბამის საცნობარო მნიშვნელობებთან. ამიტომ გამართლებულად ჩავთვალეთ, რათა შეგვეფასებინა

აგრეთვე ამ მჟავების დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები შერეულ გარემოში ასევე ვოლტამპერომეტრული მონაცემების გამოყენებით (უნდა არინიშნოს, რომ მჟავების დისოციაციის კონსტანტების მნიშვნელობები წყლის ნარევებში ორგანულ გამხსნელებთან საკმაოდ ძნელი მისაწვდომია საცნობარო ლიტერატურაში). ამ მიზნის მისაღწევად ჩვენს მიერ თავდაპირველად იყო განსაზღვრული წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის i_d -ის სიდიდეები $0,0005M H_2SO_4$ -ის (ან $0,001 M HCl$ -ის) შემცველ $0,1M NaClO_4$ -ში წყლის ნარევებში ეთანოლთან, აცეტონთან, აცეტონიტრილთან და დიმეთილფორმამიდთან, ხოლო ამ სიდიდეების გამოყენებით გავთვალეთ H_3O^+ იონთა დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობები შესაბამის შერეულ ხსნარებში. ამ უკანასკნელებში H_3O^+ იონთა კონცენტრაცია განისაზღვრებოდა სხვადასხვა სუსტი მჟავების $0,001 M$ ხსნარებისათვის ან ლევიჩისა და გრეგორი-რიდიფორდის განტოლებების დახმარებით ან შესაბამის შერეულ გარემოში წყალბადის იონთა მილიმოლური კონცენტრაციის შესაბამისი i_d -ის სიდიდის გამოყენებით ეტალონის სახით. უნდა აღინიშნოს, რომ ჩვენს მიერ არჩეულია ზემოდ ჩამოთვლილი ნარევების შემადგენლობათა ინტერვალის ორგანული კომპონენტის 60%-იან (მოც.) შემცველობამდე (ამ ინტერვალში სოლვატირებული პროტონის მადომინირებელ ფორმას ისევე, როგორც წყალხსნარებში, H_3O^+ იონი წარმოადგენს). მოცემულ ინტერვალში ნარევების დიელექტრიკული შეღწევადობის მნიშვნელობები საკმაოდ მაღალია (ორგანული კომპონენტის 60%-იანი შემცველობის პირობებში ისინი 43-53 ფარგლებში არიან მოქცეულნი); ამიტომ შეიძლება ჩაითვალოს, რომ $0,0005M H_2SO_4$ -ის ან $0,001 M HCl$ -ის შემცველ $0,1M NaClO_4$ -ში მჟავა სრულად არის დისოცირებული.

ცხრილებში 27-31 წარმოდგენილია სხვადასხვა სუსტი ორგანული მჟავას pK_a -ს სიდიდეები ჩვენს მიერ გამოყენებულ ზოგიერთ შერეულ გარემოში.

ცხრილი 27

აზოტოვანი მჟავას დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები

შერეულ გარემოში (20°C)

C _{ორგ} ,%(მოც.)	pK _a		
	აცეტონი	აცეტონიტრილი	დიმეთილფორმამიდი
10	3,24	3,32	3,02
20	3,34	3,30	3,07
30	3,48	3,35	3,17
40	3,41	3,42	3,23
50	3,48	3,31	3,20
60	3,48	3,34	3,03

ცხრილი 28

ქლორმმარმჟავას დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები

შერეულ გარემოში (20°C)

C _{ორგ} ,%(მოც.)	pK _a		
	აცეტონი	აცეტონიტრილი	დიმეთილფორმამიდი
10	3,03	3,11	3,11
20	3,18	3,21	-
30	3,33	3,20	3,02
40	3,42	3,23	3,08
50	3,43	3,14	3,22
60	3,52	3,13	2,97

ცხრილი 29

ბრომმმარმჟავას დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები

შერეულ გარემოში (20°C)

C _{ორგ} ,%(მოც.)	pK _a		
	აცეტონი	აცეტონიტრილი	დიმეთილფორმამიდი
10	-	3,02	2,94
20	3,09	3,12	3,10
30	3,54	3,12	-
40	3,43	3,22	3,13
50	3,56	3,31	3,17
60	-	3,29	3,05

ცხრილი 30

მჟაუნმჟავას K_a'' -ის სიდიდეები

შერეულ გარემოში (20°C)

$C_{\text{ორგ}},\%(\text{მოც.})$	pK_a''		
	აცეტონი	აცეტონიტრილი	დიმეთილფორმამიდი
10	3,66	3,58	3,72
20	3,76	3,59	3,93
30	3,88	3,84	4,25
40	3,79	3,97	4,09
50	3,49	3,65	3,86
60	3,56	3,33	3,45

ცხრილი 31

D-ლვინის მჟავას დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები

შერეულ გარემოში (20°C)

$C_{\text{ორგ}},\%(\text{მოც.})$	აცეტონი		აცეტონიტრილი		დიმეთილფორმამიდი	
	pK_a'	pK_a''	pK_a'	pK_a''	pK_a'	pK_a''
10	3,07	4,37	3,03	4,36	3,04	4,36
20	3,31	4,44	3,29	4,43	3,13	4,38
30	3,46	4,48	3,32	4,44	3,13	4,38
40	3,46	4,48	3,36	4,46	3,26	4,42
50	3,57	4,53	3,27	4,42	3,16	4,39
60	3,50	4,50	3,20	4,40	2,95	4,34

ცხრილებში მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ ბინარული ნარეგების შედგენილობის ფართო ინტერვალში შესწავლილი სუსტი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების მნიშვნელობები არ განიცდიან მკვეთრ ცვლილებებს და ერთი რიგის ფარგლებში არიან ლოკალიზებული. ეს დაკავშირებულია, ძირითადად, წყლისა და გამოყენებული ორგანული გამხსნელების ფუძიანობას შორის არსებულ შედარებით მცირე განსხვავებასთან და აგრეთვე იმ ზემოდ აღნიშნულ გარემოებასთან, რომ ნარეგის შედგენილობის მთელ შესწავლილ ინტერვალში ამ უკანასკნელთა დიელექტრიკული შეღწევადობა საკმარისად მაღალი რჩება.

დისოციაციის კონსტანტების (D -ღვინის მჟავას შემთხვევაში – K_a' -ს) რამდენადმე უფრო მაღალი მნიშვნელობები წყლისა და დიმეთილფორმამიდის ნარეგებში შედარებით სისტემებთან წყალი-ეთანოლი, წყალი-აცეტონიტრილი და განსაკუთრებით წყალი-აცეტონი შეიძლება იყოს განპირობებული დიმეთილფორმამიდის უფრო მაღალი ფუძიანობით ჩამოთვლილ გამხსნელებთან შედარებით.

როგორც უკვე არაერთხელ იყო აღნიშნული ზემოდ, მაღალფუძიანი პირიდინის ძალიან მცირე დანამატები იწვევენ შესწავლილ მჟავათა ხსნარებში რეგისტრირებული წყალბადის იონთა განმუხტვასთან დაკავშირებული ტალღების სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას და პროცესის გადასვლას პირიდინიუმის იონის დეპოლარიზატორად (ან პროტონის დონორად) მოქმედების პირობებში. ამ შემთხვევაში უნდა შეიმჩნეოდეს მჟავას დისოციაციის კონსტანტას ზრდა, გამოწვეული პირიდინის მაღალი ფუძიანობით. ცხრილში 32 წარმოდგენილია აზოტოვანი მჟავას K_a -ს სიდიდეები პირიდინის განზავებულ ხსნარებში. როგორც ამ მონაცემებიდან ჩანს, პირიდინის კონცენტრაციის გაზრდისას შეიმჩნევა HNO_2 -ის დისოციაციის კონსტანტას ზრდა, რაც, როგორც უკვე იყო აღნიშნული, დაკავშირებულია პირიდინის მაღალ ფუძიანობასთან (დიელექტრიკული შეღწევადობის მნიშვნელობები პირიდინის მცირე შემცველობის პირობებში პრაქტიკულად არ იცვლება). ანალოგიური მოვლენები შეიმჩნევა აგრეთვე სხვა შესწავლილი სუსტი მჟავების შემთხვევებშიც.

ცხრილი 32

HNO₂-ის K_a-ს სიდიდეები პირიდინის განზავებულ
ხსნარებში (20°C)

C _{py} , M	pK _a
0,0005	3,24
0,001	2,96
0,01	2,84
0,05	2,80
0,1	2,74

დასკვნები

1. დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურების კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი ორ- და მეტფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის პროცესების კანონზომიერებათა თეორიული ანალიზის საფუძველზე გამოყვანილია განტოლებები, რომლებიც გვაძლევენ აღნიშნული მჟავების განზავებულ ხსნარებში წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში დისოციაციის ცალკეული საფეხურის მონაწილეობის რაოდენობრივი შეფასების, არადისოცირებული მჟავას, სხვადასხვა მუხტის მქონე ანიონებისა და წყალბადის იონთა კონცენტრაციების გათვლის, მოცემული საფეხურის კონსტანტას სიდიდესა და წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაციაში ამ საფეხურის წვლილს შორის არსებული კავშირის დადგენის, აღნიშნული მჟავების განზავებულ ხსნარებში მათი დისოციაციის პროცესების პარამეტრების კონცენტრაციული დამოკიდებულების რაოდენობრივი დახასიათების საშუალებას. შემოთავაზებულია აგრეთვე განტოლებები, რომელთა საშუალებით შესაძლებელია აღნიშნული მჟავების დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურისათვის დისოციაციის ხარისხების გათვლა, და აგრეთვე განზავების კანონის ამსახველი განტოლებები მრავალფუძიანი მჟავების დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურისათვის. სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის თერმოდინამიკური და წარმოსახვითი კონსტანტების სიდიდეებს შორის დებაი-ჰიუკელის თეორიიდან გამომდინარე არსებული ურთიერთკავშირის ანალიზის საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ სამუშაოში შემოთავაზებული განტოლებების გამოყენებისას შესაძლებელია ორივე სახის დისოციაციის კონსტანტებით სარგებლობა.

2. სხვადასხვა ინდივიდუალურ ლითონსა და შენადნობებისაგან დამზადებულ ელექტროდებზე ხუთი ნათესაური სტრუქტურის მქონე უჯერი დიკარბონმჟავას (მალეინის, ფუმარის, მეზაკონის, იტაკონის მჟავები და აცეტილენდიკარბონმჟავა) ელექტროქიმიური ჰიდრირების შესწავლისას

სხვადასხვა ფონის ელექტროლიტის წყალხსნარებში და წყლის ნარევებში აცეტონთან, აცეტონიტრილთან, ეთანოლთან, დიმეთილფორმამიდთან და პირიდინთან ნაჩვენებია აღნიშნული მჟავების სტრუქტურულ თავისებურებათა გავლენა მათი ელექტროჰიდრირების კინეტიკასა და მექანიზმზე. კარბოქსილის ჯგუფების სივრცობრივ განლაგებაში არსებული განსხვავებით მალეინისა (ცის-იზომერი) და ფუმარის (ტრანს-იზომერი) მჟავებს შორის განპირობებულია როგორც ჰიდრირებისა, ასევე წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესების უფრო მაღალი სიჩქარე მალეინის მჟავას შემთხვევაში ხსნარის მჟავიანობის ფართო ინტერვალში (მოცემულ სამუშაოში პირველად არის ახსნილი მალეინის მჟავას მონოანიონში არსებული ძლიერი შიდამოლეკულური წყალბადური ბმის შესამჩნევი როლი მისი ელექტროჰიდრირების პროცესში). გვერდით ჯაჭვში ჩანაცვლებულის (მეთილის ჯგუფი) არსებობით მეზაკონის (მეთილფუმარის) მჟავას მოლეკულაში განპირობებულია ამ მჟავას უფრო უარყოფითი $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ფუმარის მჟავასთან შედარებით, რაც დაკავშირებულია CH_3 ჯგუფის დონორულ ინდუქციურ ეფექტთან და ჰიპერკონიუგაციის ეფექტთან, რაც იწვევს მეზაკონის მჟავას მოლეკულის სტაბილიზაციას. იზომერების – იტაკონისა და მეზაკონის მჟავების მოლეკულებში ორმაგი ბმის განსხვავებული განლაგებით განპირობებულია მისი განსხვავებული პოლარიზაცია და ელექტროჰიდრირებისადმი უნარი (იტაკონის მჟავა არ წარმოქმნის ამ პროცესის ტალღებს). ნაჩვენებია აგრეთვე ბმის ჯერადობის მნიშვნელოვანი როლი უჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროჰიდრირების პროცესებში: სამმაგი ბმის შემცველი აცეტილენდიკარბონმჟავას ჰიდრირების კინეტიკა და მექანიზმი ბევრად უფრო რთულია და ელექტროდისა და ხსნარის ბუნებაზე დამოკიდებული, ვიდრე ორმაგი ბმის შემცველი დიკარბონმჟავების შემთხვევაში. ეს ფაქტი ახსნილია სამმაგი ბმის ნახშირბადის ატომების უფრო მაღალი ელექტროუარყოფითობით და მისი π -ელექტრონების ნაკლები ფუძიანობით, რაც განაპირობებს სირთულეებს ჰიდრირების პროცესის პირველი სტადიის – კარბოკათიონის წარმოქმნის განხორციელებაში.

3. სხვადასხვა ელექტროდზე და სხვადასხვა გარემოში სხვა ორ- და მეტფუძიანი სუსტი ორგანული მჟავების: ნაჯერი დიკარბონმჟავების ჰომოლოგიური რიგის პირველი ხუთი წარმომადგენლის (მჟაუნმჟავა, მალონის, ქარვის, გლუტარისა და ადიპინის მჟავები), ჰიდროქსიკარბონმჟავების – D-ლვინისა და ლიმონის მჟავების, ბენზოლპოლიკარბონმჟავების – ტრიმელიტის, ტრიმეზინის, პირომელიტისა და მელიტის მჟავების, ნაჯერი მონოკარბონმჟავების ჰომოლოგიური რიგის პირველი სამი წარმომადგენლის (ჰიანჰველმჟავა, ძმარმჟავა, პროპიონის მჟავა) ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლისას წყალხსნარებში და შერეულ გარემოში ნაჩვენებია, რომ კათოდზე ხორციელდება მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესი.

4. სხვადასხვა ჰალოგენძმარმჟავების (მონო-, დი- და ტრიქლორძმარმჟავები, ბრომ- და იოდძმარმჟავები) ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლისას ინდივიდუალურ ლითონებსა და შენადნობებისაგან დამზადებულ ელექტროდებზე წყალხსნარებში და შერეულ გარემოში ნაჩვენებია და ახსნილია ჰალოგენის ბუნების, მისი ატომების რაოდენობის, ელექტროდისა და გარემოს ბუნების გავლენა ჰალოგენძმარმჟავების ელექტროქიმიური დეჰალოგენირების პროცესის სიჩქარეზე. ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული პროცესის ინტენსიფიკაცია მწკრივში: $\text{ClCH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{BrCH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{ICH}_2\text{COOH}$ დაკავშირებულია საბოლოო პროდუქტის – ჰალოგენის იონის ადსორბციის ენერგიის გაზრდასთან Cl^- -დან I^- -მდე, ნახშირბად-ჰალოგენის ბმის ენერგიის შემცირებასთან C-Cl -დან C-I -მდე და ჰალოგენის ატომზე არსებული ნაწილობრივი უარყოფითი მუხტის შემცირებასთან Cl -დან I -მდე. ჰალოგენის ატომთა რაოდენობის ზრდასთან დაკავშირებული დეჰალოგენირების პროცესის სიჩქარის გაზრდა აიხსნება მჟავას მოლეკულიდან ჰალოგენის ატომის მოწყვეტის ენერგიის შესაბამისი შემცირებით. დეჰალოგენირების პროცესის სიჩქარეზე ელექტროდის ბუნების გავლენის ანალიზის შედეგად პირველად არის ნაჩვენები, რომ აღნიშნული პროცესი ხორციელდება, ძირითადად, ჰიდროფობურ მეტალებზე, სადაც უფრო ადვილია ელექტროდის ზედაპირზე ჰალოგენძმარმჟავების ადსორბცია. ასევე პირველად

არის ნაჩვენები, რომ ტრიქლორმმარმჟავა უფრო ადვილად აღდგება კადმიუმის შენადნობებზე, რომელთა სტრუქტურა ქიმიურ ნაერთებს შეიცავს.

5. აზოტოვანი მჟავას ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლისას სხვადასხვა ელექტროდებზე და სხვადასხვა გარემოში ნაჩვენებია, რომ სპილენძის, კადმიუმისა და ნიკელის ელექტროდებზე HNO_2 NH_4^+ -იონამდე აღდგება, ხოლო Cu-Hg-სა და Pt-ის ელექტროდებზე იგი მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის ტალღებს წარმოქმნის. ნაჩვენებია HNO_2 -ის ელექტროქიმიური ქცევის თავისებურება სისტემაში წყალი-ეთანოლი, რომელიც ახსნილია მოცემულ სისტემაში HNO_2 -ის ეთერიფიკაციის რეაქციის განხორციელების შესაძლებლობით.

6. მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების სხვადასხვა ელექტროდზე და სხვადასხვა გარემოში ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლის შედეგად ნაჩვენებია, რომ მოლიბდენის მჟავა აღდგება მთელ რიგ ელექტროდზე (Cu, Sn, Ni, Cu-Hg) “მოლიბდენის სილურჯის” წარმოქმნით, ხოლო ვოლფრამის მჟავა ყველა შესწავლილ ელექტროდზე მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღებს წარმოქმნის. სამუშაოში პირველად ნაჩვენები მოვლენა: Mo(VI)-ის $\text{i}_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეთა H_2SO_4 -ის მცირე დანამატების შეტანით გამოწვეული თავდაპირველი ზრდა და შემდგომი შემცირება ახსნილია დეპოლარიზატორის – H_2MoO_4 -ის მოლეკულების შემცველობის გაზრდით და H_2SO_4 -ის უფრო მაღალი კონცენტრაციის პირობებში მოლიბდენის რთული კონდენსირებული იზოპოლიანიონების შემცველ მჟავათა წარმოქმნით. აგრეთვე პირველად არის ნაჩვენები Mo(VI)-ის ელექტროაღდგენის პროცესის თავისებურება ორგანული გამხსნელების მაღალკონცენტრირებულ ($\geq 90\%$) ხსნარებში, რაც აიხსნება “მოლიბდენის სილურჯის” სტრუქტურის ფორმირების გამწვანებით წყლის მცირე შემცველობის პირობებში.

7. სამუშაოში შესწავლილი სუსტი ორგანული და არაორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევის კვლევის შედეგად მიღებული ვოლტამპერომეტრული მონაცემების გამოყენებით მათი დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეთა

შეფასებისა თუ გათვლის შესაძლებლობის ანალიზის შედეგად ნაჩვენებია, რომ ყველა შემთხვევაში შესაძლებელია სხვადასხვა ვოლტამპერომეტრული მეთოდით აღნიშნული კონსტანტების მნიშვნელობების პირველ მიახლოებაში შეფასება დენის კინეტიკური შემადგენლის გათვალისწინების გარეშე. იმ მჟავების შემთხვევაში, რომელთა დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები 10^{-3} -ზე მეტია, ვოლტამპერომეტრული მონაცემების გამოყენებით გათვლილი K_a -ს მნიშვნელობები ძალიან ახლოსაა შესაბამის საცნობარო სიდიდეებთან.

8. ვოლტამპერომეტრული მეთოდების გამოყენებით გათვლილია დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები შერეულ გარემოში (წყლის ნარევები აცეტონთან, აცეტონიტრილთან, ეთანოლთან, დიმეთილფორმამიდთან) ზოგიერთი სუსტი მჟავასათვის, რომელთა დისოციაციის კონსტანტების მნიშვნელობები 10^{-3} -ზე მეტია (ან ახლოსაა ამ სიდიდეებთან). ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული ბინარული ნარევების შედგენილობის საკმაოდ ფართო ინტერვალში (ორგანული კომპონენტის 60%-იან (მოც.) შემცველობამდე) დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები არ განიცდიან მკვეთრ ცვლილებებს და ერთი რიგის ფარგლებშია ლოკალიზებული. ეს დაკავშირებულია წყლისა და გამოყენებული ორგანული გამხსნელების ფუძიანობებს შორის არსებულ შედარებით მცირე განსხვავებასთან და აგრეთვე იმასთან, რომ ნარევების შედგენილობის მთელ შესწავლილ ინტერვალში მათი დიელექტრიკული შეღწევადობა საკმარისად მაღალი რჩება. წყლისა და დიმეთილფორმამიდის ნარევებში ამ უკანასკნელის შედარებით უფრო მაღალი ფუძიანობის გამო დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები გარკვეულად აღემატება შესაბამის მნიშვნელობებს სხვა შერეულ ბინარულ სისტემებში.

ციტირებული ლიტერატურა

1. Кварацхелия Р.К., Жамиерашвили М.Г., Кварацхелия Е.Р. Природа донора протона в процессах электровосстановления кислот с электрохимически активными анионами в водной и смешанных средах. Электрохимия, 1992, т.28, №12, с.1869-1875.
2. Кварацхелия Р.К., Жамиерашвили М.Г., Кварацхелия Е.Р. О поляризационной характеристике процессов электровосстановления кислот с электрохимически активными анионами. Сообщения АН Грузии, 1992, т.145, №3, с.569-572.
3. Кварацхелия Е.Р. Электровосстановление кислот с электрохимически активными анионами элементов подгрупп селена и брома. Диссертация на соиск. уч. степени канд. хим. наук. ИНХЭЛ АН Грузии, 1995.
4. Elving P.J., Teitelbaum C. J.Am.Chem.Soc., 1949, v.71, p.3916 (ციტ. [5]-ის მოხედვით).
5. Elving P.J., Rosenthal I. Maleic and Fumaric Acids. Origin of split polarographic waves and analytical significance. Anal.Chem., 1954, v.26, p.1454-1459.
6. Hanus V., Brdicka R. Chem.Listy, 1950, v.44, p.291 (ციტ. [5]-ის მოხედვით).
7. Heyrovsky J., Ilkovic D. Coll.Czech.Chem.Comm., 1935, v.7, p.198 (ციტ. [5]-ის მოხედვით).
8. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М., Химия, 1988, с.376.
9. Джафаров Э.А., Томилов А.П., Фиошин М.Я. Электросинтез органических и неорганических веществ. Баку, Азернешр, 1965, 136с.
10. Rosenthal I., Elving P.J. J.Am.Chem.Soc., 1951, v.73, p.1880 (ციტ. [5]-ის მოხედვით).
11. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М., Мир, 1965, с.560.
12. Rosenthal I., Hayes J.R., Martin A.J., Elving P.J. Effect of structure on the stereochemistry of electrode reactions. Unsaturated C₄-dibasic acids and esters. Stereospecific reduction of the double bond. J.Am.Chem.Soc., 1958, v.80, p.3050-3055.
13. Маркман А.Л. Полярографическое исследование гидрогенизационного процесса. Журнал органической химии, 1954, т.24, №1, с.65-74.
14. Bourquel M. Compt. rend., 1925, t.180, p.1753 (ციტ. [13]-ის მოხედვით).

15. Ott E., Schroder R. Ber., 1927, Bd.60, s.624 (308. [13]-ის მოხვედრით).
16. Эберсон Л. Карбоновые кислоты и их производные. В кн.: «Электрохимия органических соединений». М., Мир, 1976, с.294.
17. Каталитические, фотохимические и электролитические реакции. М., Изд. иностранной литературы, 1960, с.394.
18. Турьян Я.И., Вахрушев Ю.А. Полярографическое изучение кинетики рекомбинации анионов тримеллитовой кислоты с ионом гидроксония. ЖФХ, 1963, т.37, №8, с.1921-1923.
19. Турьян Я.И. Константы скорости рекомбинации-диссоциации кислот, полученные из полярографических данных. Coll. Czech. Chem., Comm., 1965, v.30, №12, p.4150-4167.
20. Турьян Я.И. Химические реакции в полярографии. М., Химия, 1980, с.155-161.
21. Elving P.J., Ching-Siang Tang. Polarographic behavior of organic compounds. III. The chloroacetic acids. J.Am.Chem.Soc., 1950, v.72, p.3244-3246.
22. Elving P.J., Ching-Siang Tang. Polarographic behavior of organic compounds. XIII. Chloroacetic acids and their ethyl esters. pH-Independence of Carbon-Halogen bond fission. Wave splitting due to buffer interaction. J.Am.Chem.Soc., 1952, v.74, p.6109-6112.
23. Elving P.J., Rosenthal I., Kramer M.K. Polarographic behavior of organic compounds. IX. Iodoacetic acid and the bromoacetic acids. J.Am.Chem.Soc., 1951, v.73, p.1717-1722.
24. Rosenthal I., Ching-Siang Tang, Elving P.J. Polarographic behavior of organic compounds. XIV. Carbon-Halogen bond fission in system acid-anion-ester; estimation of acid half-wave potentials. J.Am.Chem.Soc., 1952, v.74, p.6112-6113.
25. Masek J. Полярография азотистой кислоты в небуферной среде. Coll.Czech.Chem.Comm., 1956, v.21, p.1214-1215.
26. Masek J. Полярография азотистой кислоты в среде, содержащей буфер. Coll.Czech.Chem.Comm., 1956, v.21, p.1347-1348.
27. Masek J. Coll.Czech.Chem.Comm., 1957, v.22, p.721 (308. [41]-ის მოხვედრით).
28. Masek J. Polarographic behavior and possibilities of determination of certain inorganic compounds. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1956, v.9, 105-106.
29. Masek J., Przewlocka H. Polarographic studies of nitrosyl compounds. I. Behaviour of free nitrosonium group. Coll.Czech.Chem.Comm., 1963, v.28, p.670-687.

30. Masek J., Przewlocka H. Polarographic studies of nitrosyl compounds. II. Rate of formation of nitrosyl group in nitrous acid-sulphuric acid-water system. Coll.Czech.Chem.Comm., 1963, v.28, p.688-695.
31. Ehman D.L., Sawyer D.T. Electrochemistry of nitric oxide and of nitrous acid at a mercury electrode. J.Electroanal.Chem., 1968, v.49, p.95-103.
32. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 81st Edition. Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 2001 (3rd Electronic Edition).
33. Schmid G., Lobeck M.A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1969, Bd.73, s.389 (308. [41]-ის მოხვედრით).
34. Schmid G., Lobeck M.A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1972, Bd.76, s.151 (308. [41]-ის მოხვედრით).
35. Rao Gadde R., Bruckenstein S. The electroreduction of nitrite in 0.1M HClO₄ at platinum. J.Electroanal.Chem., 1974, v.50, p.163-164.
36. Сафонова Т.Я., Петрий О.А. Фундаментальные и прикладные аспекты электрокатализа. М., 1991, с.12.
37. Стамкулов У.С., Хомутов Н.Е. Тезисы Всесоюзной конференции по электрохимии. Тбилиси, Мецниереба, 1969, с.615.
38. Стамкулов У.С. Изучение кинетики катодных процессов в растворах азотной, азотистой кислот и гидроксиламина. Диссертация на соиск. уч. степени канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И.Менделеева, М., 1970.
39. Хомутов Н.Е., Стамкулов У.С. Влияние материала катода на кинетику электровосстановления азотистой кислоты. Электрохимия, 1971, т.7, №3, с.332-335.
40. Кварацхелия Р.К. Электрохимическое восстановление кислородных соединений азота. Тбилиси, Мецниереба, 1978, 116 с.
41. Кварацхелия Р.К. Электрохимическое восстановление «трудновосстанавливающихся» анионов и кислородных соединений азота. Диссертация на соиск. уч. степени доктора хим. наук. ИОНХ АН УССР, Киев, 1987.
42. Уильямс У.Дж. Определение анионов. М., Химия, 1982, 624 с.
43. Сперанская Е.Ф., Козловский М.Т. Полярографическое восстановление шестивалентного молибдена в кислых растворах, содержащих фторид. Заводская лаборатория, 1964, №4, с.403-406.

44. Сперанская Е.Ф. К вопросу о природе полярографических волн некоторых многовалентных ионов. Ж. аналит. химии, 1963, №1, с.9-12.
45. Parry E.P., Yakubik M.G. Polarographic determination of molybdenum (VI). Tartaric acid as supporting electrolyte. Anal. Chem., 1954, №8, p.1294-1297.
46. Reichen L.T. Polarographic determination of tungsten in rocks. Anal. Chem., 1954, №8, p.1302-1304.
47. Полинг Л., Полинг П. Химия. М., Мир, 1978, с.156,348.
48. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., Химия, 1976, с.374.
49. Добош Д. Электрохимические константы. М., Мир, 1980, с.132-150.
50. Нейланд О.Я. Органическая химия. М., Высшая школа, 1990, 751 с.
51. Справочник химика. Т.Ш. М.-Л., 1964, с.79,85-98,771,791.
52. Краткая химическая энциклопедия. Т.1. М., Советская Энциклопедия, 1961, с.413.
53. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М., Высшая школа, 1987, с.50-51.
54. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. М., Химия, 1978, с.63-71.
55. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа, 1975, с.44-53.
56. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М., Наука, 1972, с.186-193, 41.
57. Филиновский В.Ю., Плесков Ю.В. Метод вращающегося дискового электрода. В сб.: «Кинетика сложных электрохимических реакций». М., Наука, 1981, с.50-103.
58. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1979, с.322,324.
59. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. М., Химия, 1987, с.225.
60. Угай Я.А. Неорганическая химия. М., Высшая школа, 1989, с.340.
61. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М., Химия, 1989, 256 с.
62. Хьюи Д. Неорганическая химия. М., Химия, 1987, 696 с.
63. Манн Ч. Электрохимия металлов в неводных средах. М., Мир, 1974, с.7-81.
64. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л., Химия, 1976, 328 с.
65. Перелыгин И.С., Климчук М.А., Белобородова Н.Н. Инфракрасные спектры и строение растворов нитрата магния в ацетонитриле. ЖФХ, 1980, т.54, №11, с.2968-2974.

66. Перелыгин И.С., Осипов В.С. Инфракрасные спектры и строение растворов нитратов лития, натрия, магния и кальция в диметилформамиде. ЖФХ, 1983, т.57, №1, с.106-110.
67. Prue J.E., Sherrington P.J. Test of the Fuoss-Onsager conductance equation and the determination of ion sizes in dimethylformamide. Trans. Faraday Soc., 1961, v.57, №9, p.1795-1803.
68. Hickey J.E., Spritzer M.S., Elving P.J. Polarographic reduction of pyridinium ion in pyridine. Anal. Chim. Acta, 1966, v.35, №3, p.277-285.
69. Перелыгин И.С., Климчук М.А. Инфракрасные спектры и строение неводных растворов электролитов. VII. Растворы перхлоратов натрия и лития в пиридине при температурах от -49 до 90°C. ЖФХ, 1976, т.50, №12, с.3126-3129.
70. Бартенев В.Я., Севастьянов Э.С., Лейкис Д.И. Строение двойного электрического слоя на кадмии в разбавленных растворах. Электрохимия, 1968, т.4, №6, с.745-748.
71. Бартенев В.Я., Севастьянов Э.С., Лейкис Д.И. Потенциал нулевого заряда электроосажденной поверхности кадмия. Электрохимия, 1969, т.5, №10, с.1502-1503.
72. Панин В.А., Лейкис Д.И., Львова Л.А. О специфической адсорбции OH^- -иона на кадмиевом электроде. Электрохимия, 1972, т.8, №2, с.280-282.
73. Hampson N.A., Latham R.J. Note on the differential capacitance of polycrystalline cadmium in aqueous solution. J.Electroanal.Chem., 1972, v.34, №1, p.247-248.
74. Панкина Г.В., Лейкис Д.И., Севастьянов Э.С. Адсорбция нитрат- и нитрит-ионов на кадмии. Электрохимия, 1980, т.16, №2, с.213-216.
75. Бартенев В.Я., Севастьянов Э.С., Лейкис Д.И. Строение двойного слоя на олове в разбавленных растворах. Электрохимия, 1970, т.6, №12, с.1868-1870.
76. Armstrong D., Hampson N.A., Latham R.J. The differential capacitance of polycrystalline copper in aqueous solution. J.Electroanal.Chem., 1969, v.23, №2, p.361-362.
77. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., Мир, 1976, 544 с.
78. Mukherjee L.M., Kelly J.J., Baranetzky W., Sica J. Equilibria in pyridine. I. Determination of absolute pK values of several uncharged acids and investigation of a few typical acid-salt mixtures. J.Phys.Chem., 1968, v.72, №10, p.3410-3415.
79. Takahashi R., Elving P.J. Polarographic reduction of maleic anhydride, maleate and fumarate in pyridine. Electrochim. Acta, 1967, v.12, №2, p.213-217.
80. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М., Мир, 1974, 552 с.

81. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. М., Высшая школа, 1983, 191 с.
82. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Л., Химия, 1984, 304 с.
83. Справочник по электрохимии. Л., Химия, 1981, 488 с.
84. Фритц Дж.С., Шенк Г.Х. Количественная аналитическая химия. М., Мир, 1978, с.110.
85. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., Мир, 1979, с.372.
86. Fraenkel G., Franconi C. Protonation of amides. J.Am.Chem.Soc., 1960, v.82, №17, p.4478-4483.
87. Schmulbach C.D., Drago R.S. Molecular addition compounds of iodine. III. An infrared investigation of the interaction between dimethylacetamide and iodine. J.Am.Chem.Soc., 1960, v.82, №17, p.4484-4487.
88. Drago R.S., Wenz D.A. The relative acidities of iodine monochloride, bromine and sulfur dioxide toward N,N- dimethylacetamide. J.Am.Chem.Soc., 1962, v.84, №4, p.526-528.
89. Кита Х. Электрокатализ d- и sp-металлами. В кн.: «Электрохимия. Прошедшие тридцать и будущие тридцать лет». М., Химия, 1982, с.85-108.
90. Кун А.Т. Обзор проблем в области электрокатализа. В кн.: «Электрохимия. Прошедшие тридцать и будущие тридцать лет». М., Химия, 1982, с.108-155.
91. Эппликовист Д., Де Пюи Ч., Райнхарт К. Введение в органическую химию. М., Мир, 1985, с.70.
92. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.IV. М., Наука, 1979, 576 с.
93. Hiroyuki N., Kenichi A., Wan L.-J. Time-resolved surface-enhanced infra-red study of molecular adsorption at the electrochemical interface. Surface Science, 1999, v.427, p.190-194.
94. Zhang J., Wan L.-J., Itaya K. Molecular adsorption of maleic and fumaric acid on the Pt (111) electrode. J.Electroanal.Chem., 2001, v.500, №1-2, p.156-162.
95. Кварацхелия Р.К., Мачавариани Т.Ш., Кварацхелия Г.Р. Вольтамперометрия бромат-иона на твердых электродах и сравнительная оценка восстановимости кислородсодержащих анионов галогенов. Электрохимия, 1986, т.22, №12, с.1612-1617.
96. C.Mettler. Ber., Bd. 39, s.2933 (300. [17]-ის მოხვედრით).
97. Fichter F., Simon C. Helv.Chim.Acta, 1934, v.17, p.1219 (300. [17]-ის მოხვედრით).

98. Егоров Л.Я., Новосельский И.М. Свойства двойного электрического слоя медного электрода. III. Емкость медного электрода в 0,8 N NaF с добавками K_2SO_4 , NaCl и KBr. Электрохимия, 1971, т.7, №8, с.988-991.
99. Пальм У.В., Алумаа А.Р., Пярноя М.П. Тезисы Всесоюзного совещания по электрохимии. Тбилиси, Медниереба, 1969, с.505.
100. Делахей П., Двойной слой и кинетика электродных процессов. М., Мир, 1967, с.73.
101. Майрановский С.Г. Полярография галогенорганических соединений. Электрохимия, 1969, т.5, №6, с.757-761.
102. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Мир, 1974, 351 с.
103. Valette G. Hydrophilicity of metal surfaces. Silver, gold and copper electrodes. J.Electroanal.Chem., 1982, v.139, p.285-301.
104. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.III. М., Наука, 1976, с.321.
105. Fujinaga T., Izutsu K., Takaoka K. Polarographic reduction of quinoline and its derivatives in non-aqueous solvents. J.Electroanal.Chem., 1966, v.12, p.203-210.
106. Bayliss N.S., Dingle R., Watts D.W., Wilkie D.J. The spectrophotometry of sodium nitrite solutions in aqueous sulphuric and perchloric acids and the equilibrium between nitrosonium ion and nitrous acid. Austral.J.Chem., 1963, v.16, p.933-942.
107. Stedman G. Reaction mechanisms of inorganic nitrogen compounds. Advances in inorganic chemistry and radiochemistry, 1979, v.22, p.113-170.
108. Кварацхелия Г.Р. Электровосстановление кислородсодержащих анионов sp- и d-элементов V-VII групп периодической системы. Диссертация на соиск. уч. степени канд. хим. наук. ИНХЭЛ АН Грузии, 1988.
109. Лебедева Л.И. Состав гетерополисоединений молибдена (VI). Журнал неорг. химии, 1967, т.12, №5, с.1287-1293.
110. Крисс Е.Е., Руденко В.К., Яцимирский К.Б. Изучение реакции восстановления молибдата до «сини» различными восстановителями. Журнал неорг. химии, 1971, т.16, №8, с.2147-2153.
111. Кварацхелия Р.К., Мачавариани Т.Ш., Кварацхелия Г.Р. Вольтамперометрия оксианионов элементов подгруппы хрома на твердых электродах. Электрохимия, 1989, т.25, №10, с.1330-1335.

112. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. 3 часть. М., 1969, с.364,366,367.
113. Краткая химическая энциклопедия. Т.3. М., Советская Энциклопедия, 1964, 1112 с.
114. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии. Л., Химия, 1977, 116 с.
115. Бабко А.К., Евтушенко Л.М. К вопросу о колориметрическом определении фосфора и кремния в виде восстановленных гетерополимолибдатов. Зав. лаб., 1957, №4, с.423-427.
116. Stackelberg M., Vielstich W., Jahn D. Anal.Real.Espanol. fis. quim., 1960, B 56, 475 (ცოც. [56]-ის მიხედვით).
117. Vielstich W., Jahn D. Advances in Polarography. Oxford, Pergamon Press, 1960, p.281 (ცოც. [56]-ის მიხედვით).