

АКАДЕМИЯ НАУК ГРУЗИИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. Р.И.АГЛАДЗЕ

На правах рукописи

**Елена Кварацхелия**

Закономерности электролитической диссоциации и электрохимического  
восстановления слабых многоосновных органических кислот

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Тбилиси 2005

Работа выполнена в Институте неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе  
Академии наук Грузии

Официальные оппоненты: **Лежава Т.И.,**  
доктор химических наук (02.00.05), профессор

**Хоштария Д.Э.,**  
доктор химических наук (02.00.04)

**Габричидзе О.А.,**  
доктор химических наук (02.00.05), профессор

Защита диссертации состоится        мая 2005 года в    ч. на заседании диссертационного Совета Ch 02.05 №3  
Института неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе Академии наук Грузии.  
Адрес: 0186, Тбилиси, ул. Миндели, 11

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института неорганической химии и электрохимии им.  
Р.И.Агладзе Академии наук Грузии.  
Адрес: 0186, Тбилиси, ул. Миндели, 11

Автореферат разослан        апреля 2005 года

Ученый секретарь диссертационного Совета,  
доктор химических наук

Ш.С.Джапаридзе

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Органические кислоты играют важнейшую роль как в функционировании живых организмов, так и в повседневной жизни человека. Имеются в виду не только монокарбоновые кислоты (которые более широко распространены в природе), но и многоосновные органические кислоты. Так, например, дикарбоновые кислоты – щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая кислоты широко используются в производстве полимеров и синтетических волокон, лекарственных средств, в процессе окраски тканей, в различных отраслях органического синтеза и т.д. Большое практическое значение имеют также ненасыщенные дикарбоновые кислоты. Фумаровая, малеиновая, мезаконовая, итаконовая кислоты и некоторые их производные играют большую роль в ускорении или, наоборот, замедлении некоторых процессов, протекающих в живом организме (ингибирование развития рака языка, горла, пищевода, почек, антипсориазная способность, инициирование быстрого привеса бройлерных цыплят в качестве компонентов их корма, участие в приготовлении высококачественных контактных линз и зубных цементов и т.д.). Ненасыщенные дикарбоновые кислоты широко используются также в производстве стекловолокнистых материалов, полиэфирных смол, детергентов, алкидных смол, тройных сополимеров, полимерных быстровысыхающих масел, композиций для обогащения, искусственных гигиеничных кож и т.д. Бензолполикарбоновые кислоты широко используются в медицине и фармакологии. Диангидриды меллитовой и пиромеллитовой кислот участвуют в синтезе перспективных кровезаменителей, в производстве нужных для ортопедии биоматериалов. Ряд других многоосновных органических кислот также используется в медицине, фармакологии, органическом синтезе, пищевой промышленности, аналитической химии и в ряде других областей.

Широкое использование слабых органических кислот во многих областях жизни и деятельности современного человечества обуславливает большой интерес к информации, связанной с их химическим поведением, так как в основе использования указанных кислот в той или иной области лежат эффекты, связанные с их химическим строением, реакционной способностью в различных средах, особенностями их растворов и т.д. В частности, большой интерес вызывает систематическое изучение электрохимического поведения и электролитической диссоциации слабых органических кислот в различных водных и водно-органических средах, которые все еще недостаточно исследованы. Исследование электрохимического поведения данных кислот дает возможность получения информации о тех особенностях, которые характеризуют участие кислот в различных окислительно-восстановительных процессах (многие из этих последних лежат в основе биологической активности кислот и их использования в медицине). Анализ процессов электролитической диссоциации слабых многоосновных органических кислот дает возможность сделать выводы об особенностях формирования концентрации ионов водорода в их растворах, что очень важно при обсуждении возможности и характерных особенностей протекающих в них различных химических процессов.

**Цель и задачи исследования.** Исходя из вышесказанного, в работе были поставлены следующие основные задачи:

- анализ особенностей процессов диссоциации слабых многоосновных органических кислот с близкими значениями констант диссоциации различных ступеней;
- анализ вопроса формирования концентрации ионов водорода в разбавленных растворах указанных кислот и определения вкладов отдельных ступеней в эту концентрацию;

– создание теоретических методов количественной оценки концентрации продуктов диссоциации в разбавленных растворах указанных кислот: ионов водорода, недиссоциированных молекул кислоты, анионов с различным зарядом, величин степеней диссоциации для различных ступеней;

– установление форм законов разбавления, выражающих диссоциацию слабых многоосновных органических кислот, и концентрационных пределов их применимости;

– установление влияния структурных особенностей ненасыщенных дикарбоновых кислот на кинетику и механизм их электрохимического гидрирования;

– изучение электрохимического поведения насыщенных дикарбоновых кислот, бензолполикарбоновых кислот и гидроксикарбоновых кислот на различных электродах и в различных средах;

– оценка возможности и пределов точности определения констант диссоциации слабых органических кислот по вольтамперометрическим данным без учёта кинетических токов и изучение с этой целью вольтамперометрии некоторых слабых одноосновных органических и неорганических кислот (монокрбоновые кислоты, галогенуксусные кислоты, азотистая кислота).

#### **Научная новизна:**

– предложен оригинальный метод анализа процессов многоступенчатой диссоциации слабых многоосновных органических кислот с близкими значениями констант диссоциации различных ступеней, в основе которого лежит оценка вкладов отдельных ступеней в формирование концентрации ионов водорода в разбавленных растворах кислот;

– получены оригинальные уравнения для теоретического определения концентраций ионов водорода, недиссоциированных молекул кислоты, анионов с различными зарядами, степеней диссоциации различных ступеней в разбавленных растворах указанных кислот;

– предложены уравнения, отражающие законы разбавления для различных ступеней диссоциации; на основе применения теории Дебая-Хюккеля к случаю слабых электролитов показана возможность использования в указанных уравнениях термодинамических констант диссоциации и её концентрационные пределы;

– на основе изучения электрохимического гидрирования пяти ненасыщенных дикарбоновых кислот (малеиновой, фумаровой, мезаконовой, итаконовой и ацетилендикарбоновой кислот) на различных электродах и в различных средах показано и объяснено влияние структурных особенностей молекул кислот: пространственной изомерии, положения двойной связи, наличия заместителя, кратности связи на кинетику и механизм процесса гидрирования;

– на основе изучения процессов электрохимического дегалогенирования пяти галогенуксусных кислот (моно-, ди- и трихлоруксусная кислоты, бром- и иодуксусная кислоты) на различных электродах и в различных средах показано и объяснено влияние природы электрода и среды, количества и природы атомов галогена в молекулах кислот на кинетику и механизм процесса;

– в результате изучения вольтамперометрии азотистой, молибденовой и вольфрамовой кислот на различных электродах и в различных средах получен новый материал о влиянии природы среды на кинетику и механизм соответствующих восстановительных процессов;

– на основе полученного в работе обширного экспериментального материала по вольтамперометрии различных слабых органических и неорганических кислот показано, что в определенном интервале значений констант диссоциации возможно их вольтамперометрическое определение (или оценка) с достаточной точностью без учёта кинетических токов;

– на основе сказанного в работе впервые оценены значения констант диссоциации некоторых слабых органических и неорганических кислот в смесях воды с ацетоном, ацетонитрилом, этанолом и диметилформамидом.

**Практическая значимость работы.** Полученные в работе уравнения, отражающие закономерности процессов диссоциации слабых многоосновных органических кислот с близкими значениями констант диссоциации различных ступеней могут быть использованы в теоретических, экспериментальных и производственных расчетах и исследованиях для количественной оценки концентрации ионов водорода (без экспериментального определения рН), а также расчета содержания других продуктов диссоциации – анионов с различными зарядами и недиссоциированных молекул кислот в разбавленных (до 0,001М) растворах указанных кислот (как для кислот с полной, так и неполной диссоциацией на первой ступени). Для нескольких десятков слабых двух- и более основных органических кислот рассчитаны значения  $[H_2A]$ ,  $[H_3A]$ ,  $[HA^-]$ ,  $[H_2A^-]$ ,  $[A^{2-}]$  и рН в их миллимолярных растворах.

Полученный в результате изучения электрохимического поведения многих слабых органических кислот обширный экспериментальный материал по реакционной способности указанных кислот в различных (водных и смешанных) средах, основным кинетическим параметрам и механизму соответствующих восстановительных процессов, роли электрода, среды, донора протона в осуществлении данных процессов представляет не только научный, но и практический интерес как для изучения химического и электрохимического поведения и электросинтеза указанных кислот, так и для справочной литературы.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и рассмотрены на:

- 50-ом совещании Международного электрохимического общества (Павия, Италия), 1999г.;
- 3-ей Грузинской республиканской научно-методической конференции по химии (Тбилиси), 2000г.;
- 203-ем совещании Электрохимического общества США (Париж, Франция), 2003г.;
- Конференции молодых химиков Европы (Турин, Италия), 2004г.;
- 55-ом совещании Международного электрохимического общества (Салоники, Греция), 2004г.

**Публикации.** Основные результаты работы опубликованы в 24 научных публикациях.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация состоит из предисловия, 5 глав, выводов и списка использованной и цитированной литературы. Объем диссертации составляет 226 печатных страниц, 59 рисунков, 32 таблицы. Список использованной литературы включает 117 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Глава I. Обзор литературы.** В этой главе представлен критический обзор обширного литературного материала, посвященного процессам электролитической диссоциации слабых органических кислот и их электрохимическому поведению. Рассмотрены имеющиеся в литературе данные по электрохимическому поведению ненасыщенных дикарбоновых кислот, насыщенных дикарбоновых кислот, бензолполикарбоновых кислот, галогенуксусных кислот, монокарбоновых кислот, азотистой, молибденовой и вольфрамовой кислот. Показано, что соответствующие процессы изучены, в основном, в полярографических условиях; меньше данных по восстановлению указанных кислот на различных твердых электродах, а также их электрохимическому поведению в смешанных средах; электровосстановление некоторых из вышеперечисленных кислот вообще не описано в литературе.

В обзоре литературы описаны также уже известные сведения об особенностях электролитической диссоциации слабых органических кислот. Представлены многочисленные справочные данные о значениях констант диссоциации изученных в работе кислот (использованы новейшие справочные издания). На основе применения теории Дебая-Хюккеля к слабым электролитам рассмотрена зависимость между термодинамическими и кажущимися константами диссоциации.

В данной главе рассмотрены также основные физико-химические свойства использованных в работе органических растворителей.

**Глава II. Методика исследования.** В этой главе описаны методика исследования, аппаратура, реактивы, методы расчета. Исследование электрохимического поведения слабых органических и неорганических кислот осуществлялось методами вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде и хроновольтамперометрии на стационарных электродах (измерения производились с помощью полярографа РА-2 чешского производства при скорости поляризации 5-500 мВ/с).

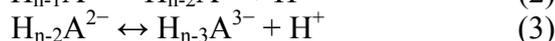
В качестве деполяризаторов и фоновых электролитов использовались дважды или трижды перекристаллизованные из бидистиллата соли и очищенные по специальным методикам кислоты. В ряде случаев использовались высокочистые органические кислоты производства международных химических компаний «Олдрич» и «Флюка». Использованные в работе органические растворители: пиридин, ацетонитрил, ацетон, этанол, диметилформамид подвергались тщательному обезвоживанию и очистке по специальным методикам.

Подготовка использованных в работе электродов к измерениям осуществлялась согласно рекомендованным в литературе методикам, которые включали механическую и химическую полировку, травление и длительную катодную поляризацию в растворе фона. Для изготовления электродов использовались высокочистые металлы и сплавы.

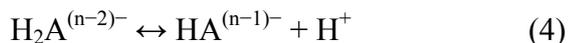
Электрохимические измерения осуществлялись в закрытой ячейке специальной конструкции в атмосфере аргона или гелия. Электрод сравнения – водный насыщенный каломелевый электрод.

**Глава III. Закономерности электролитической диссоциации слабых многоосновных органических кислот.** Целый ряд слабых многоосновных органических кислот характеризуется наличием сравнительно близких значений констант диссоциации различных ступеней, что обуславливает участие не только первой, но и последующих ступеней в формировании концентрации ионов водорода в растворе. В данной главе представлено оригинальное рассмотрение процессов многоступенчатой диссоциации указанных кислот, основанное на оценке роли отдельных стадий в формировании величины  $[H^+]$ .

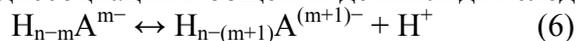
Рассмотрена диссоциация слабой многоосновной кислоты  $H_nA$  в сильно разбавленном растворе, где влияние кулоновских взаимодействий на концентрацию участвующих в процессах диссоциации частиц сведено к минимуму (использованы молярные концентрации):



.....



Уравнение m-ой ступени диссоциации в общем виде выглядит следующим образом:



Для случая участия в формировании концентрации ионов водорода  $[H^+]$  всех ступеней диссоциации  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}, x_n$  будут частями  $[H^+]$ , связанными с соответствующими степенями диссоциации. Если диссоциация на первой ступени полная, значение  $x_1$  равно:

$$x_1 = [H_{n-1}A^-] = [H_nA] = c, \quad (7)$$

где  $c$  – концентрация кислоты. Но вследствие того, что все ступени диссоциации вносят свой вклад в величину  $[H^+]$ , анион  $H_{n-1}A^-$  (и все остальные анионы, за исключением  $A^{n-}$ ) подвергаются дальнейшей диссоциации. Отсюда получим:

$$x_1 = [H_{n-1}A^-] + [H_{n-2}A^{2-}] + [H_{n-3}A^{3-}] + \dots + [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] \quad (8)$$

$$x_2 = [H_{n-2}A^{2-}] + [H_{n-3}A^{3-}] + \dots + [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] \quad (9)$$

$$x_3 = [H_{n-3}A^{3-}] + \dots + [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] \quad (10)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$x_{n-1} = [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] \quad (11)$$

$$x_n = [A^{n-}] \quad (12)$$

В общем виде часть  $[H^+]$ , обусловленная  $m$ -ой степенью диссоциации, выглядит следующим образом:

$$x_m = [H_{n-m}A^{m-}] + \dots + [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] = [H_{n-m}A^{m-}] + x_{m+1} \quad (13)$$

Значение общей концентрации ионов водорода в растворе кислоты равно:

$$[H^+] = \sum_{m=1}^n x_m = [H_{n-1}A^-] + 2[H_{n-2}A^{2-}] + 3[H_{n-3}A^{3-}] + \dots + (n-1)[HA^{(n-1)-}] + n[A^{n-}] = \sum_{m=1}^n m[H_{n-m}A^{m-}] \quad (14)$$

Концентрация кислоты равна:

$$c = [H_nA] + x_1 = \sum_{m=0}^n [H_{n-m}A^{m-}] \quad (15)$$

Значение кажущихся констант диссоциации отдельных ступеней можно выразить следующими уравнениями:

$$K_a^1 = \frac{[H^+][H_{n-1}A^-]}{[H_nA]} \quad (16)$$

$$K_a^2 = \frac{[H^+][H_{n-2}A^{2-}]}{[H_{n-1}A^-]} \quad (17)$$

$$K_a^3 = \frac{[H^+][H_{n-3}A^{3-}]}{[H_{n-2}A^{2-}]} \quad (18)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$K_a^{n-1} = \frac{[H^+][HA^{(n-1)-}]}{[H_2A^{(n-2)-}]} \quad (19)$$

$$K_a^n = \frac{[H^+][A^{n-}]}{[HA^{(n-1)-}]} \quad (20)$$

В общем виде:

$$K_a^m = \frac{[H^+][H_{n-m}A^{m-}]}{[H_{n-(m-1)}A^{(m-1)-}]} \quad (21)$$

С учетом уравнений (11) и (12) можно представить уравнение (20) в следующем виде:

$$K_a^n = \frac{x_n [H^+]}{x_{n-1} - x_n} \quad (22)$$

или

$$\frac{x_n}{x_{n-1}} = \frac{K_a^n}{[H^+] + K_a^n} \quad (23)$$

Уравнение (23) дает возможность оценки вклада последней ступени диссоциации в величину  $[H^+]$ . В том случае, когда  $[H^+] \gg K_a^n$ , величина  $x_n/x_{n-1}$  очень мала и вкладом последней ступени можно пренебречь. Лишь в том случае, когда значения  $[H^+]$  и  $K_a^n$  близки друг к другу, вклад последней ступени диссоциации в величину  $[H^+]$  может быть заметным.

Если представить уравнение (21) в следующем виде:

$$K_a^m = \frac{[H^+](x_m - x_{m+1})}{x_{m-1} - x_m}, \quad (24)$$

можно написать:

$$\frac{K_a^m}{[H^+]} = \frac{[H_{n-m}A^{m-}]}{[H_{n-(m-1)}A^{(m-1)-}]} = \frac{x_m - x_{m+1}}{x_{m-1} - x_m} \quad (25)$$

Это уравнение дает возможность оценки вклада определенной ступени диссоциации в величину  $[H^+]$  по значению константы диссоциации данной ступени.

Существуют также слабые многоосновные органические кислоты со сравнительно высокими значениями  $K_a'$ , что обуславливает практически полную диссоциацию на первой ступени. В этом случае справедливо уравнение (7), и общая концентрация ионов водорода в растворе кислоты равна:

$$[H^+] = c + \sum_{m=2}^n x_m = c + \sum_{m=2}^n (m-1)[H_{n-m}A^{m-}] \quad (26)$$

Самую большую группу слабых многоосновных органических кислот с близкими значениями констант диссоциации различных ступеней составляют двухосновные кислоты. С учетом вышеприведенных общих уравнений константы первой и второй ступеней диссоциации данных кислот можно выразить уравнениями:

$$K_a' = \frac{[H^+](x-y)}{c-x} = \frac{x^2 - y^2}{c-x} \quad (27)$$

$$K_a'' = \frac{[H^+]y}{x-y} = \frac{y(x+y)}{x-y}, \quad (28)$$

где  $x$  и  $y$  – соответственно вклады первой и второй ступеней диссоциации в величину  $[H^+]$ . С помощью этих оригинальных уравнений возможна количественная оценка указанных вкладов по известным значениям  $K_a'$  и  $K_a''$  (необходимо отметить, что их экспериментальное определение невозможно), а также определение концентрации ионов водорода в растворе без экспериментального измерения pH. Расчеты, проведенные для более чем тридцати слабых двухосновных органических кислот, показали, что соотношение  $y/x$  в миллимолярных растворах, как правило, локализовано в пределах 0,01-0,2. С помощью следующих уравнений:

$$y = [A^{2-}] \quad (29)$$

$$x = [HA^-] + [A^{2-}] = [HA^-] + y \quad (30)$$

$$c = [H_2A] + x \quad (31)$$

для указанных кислот рассчитаны также концентрации моно- и дианионов и недиссоциированной кислоты.

Для слабых двухосновных органических кислот со сравнительно высокими значениями  $K_a'$  предложено следующее уравнение для второй константы диссоциации:

$$K_a'' = \frac{[H^+](c - [H^+])}{2c - [H^+]} = \frac{y(c+y)}{c-y} \quad (32)$$

Это уравнение позволяет рассчитать значения  $y$  и  $[H^+]$  ( $[H^+] = c + y$ ), а также по известному значению pH раствора – величину  $K_a''$ .

В случае слабых трехосновных органических кислот константы диссоциации выражаются следующим образом:

$$K_a' = \frac{(x+y+z)(x-y)}{c-x} \quad (33)$$

$$K_a'' = \frac{(x+y+z)(y-z)}{x-y} \quad (34)$$

$$K_a''' = \frac{z(x+y+z)}{y-z}, \quad (35)$$

где  $z$  – вклад третьей степени диссоциации в величину  $[H^+]$ . С помощью уравнения (23), которое в случае трехосновной кислоты принимает следующий вид:

$$\frac{z}{y} = \frac{K_a'''}{[H^+] + K_a'''} \quad (36)$$

оценена роль третьей степени диссоциации в формировании концентрации ионов водорода в миллимолярных растворах некоторых слабых трехосновных органических кислот (тримезиновой, тримеллитовой, лимонной и изолимонной кислот). Значения  $z/y$  во всех случаях достаточно малы (0,00054-0,025), что свидетельствует о том, что указанные кислоты с точки зрения формирования концентрации ионов водорода могут рассматриваться как двухосновные.

В случае слабых трехосновных органических кислот со сравнительно высокими значениями  $K_a'$  (здесь имеет место практически полная диссоциация на первой ступени) константы диссоциации первой и второй ступеней выражаются следующими уравнениями:

$$K_a'' = \frac{[H^+](y-z)}{c-y} = \frac{(c+y+z)(y-z)}{c-y} \quad (37)$$

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

Если принять во внимание, что  $x=\alpha_1c$  и  $y=\alpha_2c$  (где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – соответственно степени диссоциации первой и второй ступеней слабой двухосновной органической кислоты), можно представить уравнения (27) и (28) следующим образом:

$$K_a' = \frac{c(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)}{1 - \alpha_1} \quad (39)$$

$$K_a'' = \frac{c(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2^2)}{\alpha_1 - \alpha_2} \quad (40)$$

Эти уравнения представляют собой разновидности закона разбавления для обеих ступеней диссоциации указанных кислот. В случае, когда  $\alpha_1 \gg \alpha_2$ , уравнение (39) принимает вид известного закона разбавления Оствальда для одноосновных кислот. С помощью уравнений (39) и (40) количественно оценены значения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  для более чем тридцати слабых двухосновных органических кислот. Показано, что в миллимолярных растворах последних значения  $\alpha_1$  меняются в достаточно широком интервале: 0,13-0,89 (в зависимости от значений  $K_a'$ ), а значения  $\alpha_2$  равны 0,0016-0,055. В случае слабых трехосновных кислот законы разбавления выглядят следующим образом:

$$K_a' = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)(\alpha_1 - \alpha_2)c}{1 - \alpha_1} \quad (41)$$

$$K_a'' = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)(\alpha_2 - \alpha_3)c}{\alpha_1 - \alpha_2} \quad (42)$$

$$K_a''' = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)\alpha_3c}{\alpha_2 - \alpha_3} \quad (43)$$

Предложенные нами уравнения для констант диссоциации слабых кислот содержат концентрации, а не активности. Однако в проведенных с помощью данных уравнений

расчетах мы использовали справочные (как правило, термодинамические) значения констант диссоциации. Исходя из этого, необходима оценка вытекающих из данного факта возможных погрешностей в расчетах. Эта оценка осуществлена с помощью применения положений теории Дебая-Хюккеля к слабым электролитам. Как известно, указанная теория дает следующую зависимость между термодинамической и кажущейся константами диссоциации для слабых электролитов (в данном случае – кислот):

$$(\text{p}K_{\text{a}})_{\text{каж}} = (\text{p}K_{\text{a}})_{\text{терм}} - \sqrt{\alpha c} \quad (44)$$

С помощью данного уравнения оценена разница между термодинамическими и кажущимися константами диссоциации для разбавленных растворов слабых многоосновных органических кислот. Показано, что для слабых двухосновных органических кислот с близкими значениями констант диссоциации различных ступеней разница между  $(K_{\text{a}}')_{\text{каж}}$  и  $(K_{\text{a}}')_{\text{терм}}$  составляет 1,56-2,32% в случае раствора с концентрацией  $10^{-4}\text{M}$  и 2,85-7,13% в случае миллимолярного раствора. Разница между  $(K_{\text{a}}'')_{\text{каж}}$  и  $(K_{\text{a}}'')_{\text{терм}}$ , с учетом очень малых значений  $\alpha_2$ , должна быть гораздо меньше. Следовательно, использование термодинамических констант диссоциации в предложенных нами уравнениях не связано с какими-либо заметными погрешностями при количественной оценке различных параметров диссоциации слабых многоосновных органических кислот.

**Глава IV. Электрохимическое восстановление слабых многоосновных органических кислот.** В данной главе рассмотрены как процессы электровосстановления слабых многоосновных органических кислот с электрохимически активными анионами, так и электрохимическое поведение таких кислот, в растворах которых единственным катодным процессом является разряд ионов водорода.

**Электрохимическое гидрирование ненасыщенных дикарбоновых кислот.** В работе изучено пять ненасыщенных дикарбоновых кислот с различными свойствами и строением: малеиновая, фумаровая, мезаконовая, итаконовая и ацетилендикарбоновая кислоты. Электрохимическое поведение всех этих кислот исследовано на различных электродах (Cu, Cd, Ta, Pt, амальгамированная медь и сплавы Cd с Sn, Cu, In, Ni, Hg, Ag) и в различных средах (водные растворы и смеси воды с ацетоном, ацетонитрилом, этанолом, диметилформамидом и пиридином). Первые четыре кислоты (содержащие двойную C=C связь) во всех изученных растворах и на всех исследованных электродах образуют хорошо выраженные волны (рис.1). Итаконовая кислота во всех случаях образует одну волну, которая соответствует разряду ионов водорода. Одна волна для всех четырех кислот наблюдается также в случае электродов из Cu, Ta и Pt; эта волна также связана с выделением водорода. На остальных электродах малеиновая, фумаровая и мезаконовая кислоты образуют по две волны: первая соответствует гидрированию двойной связи, а вторая связана с разрядом ионов водорода. Хорошо выраженные пики тока наблюдаются также на хроновольтамперограммах указанных кислот. Определены основные кинетические параметры процессов электрогидрирования кислот:  $E_{1/2}$ ,  $i_{\text{пр}}$ ,  $\alpha n$ , константы скорости  $k_0$  и  $k_s$ ,  $E_p$  для различных электродов и сред. Полученный обширный экспериментальный материал использован для характеристики влияния структурных особенностей молекул содержащих двойную связь дикарбоновых кислот на их электрогидрирование.

Различное (цис-транс) пространственное расположение карбоксильных групп в молекулах малеиновой и фумаровой кислот обуславливает заметное различие не только в их электрохимическом поведении, но и в их электролитической диссоциации и в содержании моно- и дианионов и недиссоциированных молекул кислот в их разбавленных растворах. Это связано с большей кислотностью малеиновой кислоты (цис-изомера) (которая обусловлена более сильным взаимным влиянием двух карбоксильных групп, чем в транс-изомере) и большей кислотностью моноаниона фумаровой кислоты по сравнению с мономалеатом (что обусловлено наличием в мономалеате сильной внутримолекулярной водородной связи между ионизированной и неионизированной карбоксильными группами). Заметное различие в

значениях  $K_a'$  малеиновой и фумаровой кислот обуславливает более высокую концентрацию ионов водорода в растворах малеиновой кислоты и, как следствие, более высокие волны разряда ионов водорода (волны в случае электродов из Cu, Ta и Pt). Наличие сильной внутримолекулярной водородной связи в мономалеате (которая уменьшает заряд на его анионном центре) обуславливает сравнительно слабую гидратацию и более высокий коэффициент диффузии последнего, чем в случае монофумарата (определенные нами соответствующие значения  $D$  равны  $9,5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с и  $7,1 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). Различное пространственное расположение карбоксильных групп обуславливает также различие и в значениях  $E_{1/2}$  малеиновой и фумаровой кислот (например, в растворах нейтральных фонов соответствующие значения  $E_{1/2}$  в случае электрода из Cu-Hg, равны -0,94В и -0,98В, а в 0,05М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - -0,82В и -0,86В). Это связано с различным адсорбционным поведением указанных кислот: малеиновая кислота адсорбируется на электроде обеими карбоксильными группами, а фумаровая кислота – одной (вследствие чего молекула последней расположена перпендикулярно к поверхности). Вследствие этого двойная связь в молекуле малеиновой кислоты более доступна для реакции гидрирования. Различие в пространственной изомерии обуславливает также различную восстановимость дианионов обеих кислот. Дималеат в основных водно-пиридиновых смесях образует хорошо выраженную волну (рис.2), в то время как дифумарат такие волны не образует (рис.3). Это связано с тем, что двойная связь в дималеате более доступна не только для переноса электронов, но и для протонодонорного действия молекул воды гидратной сферы катионов фона. Следует отметить, что поведение еще одного транс-изомера – мезаконовой кислоты в основной водно-пиридиновой среде аналогично изображенной на рис.3 картине.

Влияние наличия в молекуле ненасыщенной дикарбоновой кислоты замещенной группы охарактеризовано с помощью результатов изучения вольтамперометрии фумаровой и мезаконовой кислот. Наличие замещенной метильной группы в молекуле последней не оказывает заметного влияния на её  $K_a'$  и  $K_a''$ , которые близки к соответствующим параметрам фумаровой кислоты (вследствие чего значения  $[H^+]$ ,  $[H_2A]$ ,  $[HA^-]$  и  $[A^{2-}]$  в разбавленных растворах обеих кислот также близки друг к другу). Идентичны также и формы вольтамперограмм обеих кислот. Близки друг к другу и значения коэффициентов диффузии (определенное нами значение  $D$  мезаконовой кислоты равно  $6,9 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). В то же время наблюдается заметное различие в величинах  $E_{1/2}$  (в случае мезаконовой кислоты они на 0,09-0,21В более отрицательны). Меньшая скорость электрогидрирования мезаконовой кислоты объяснена донорным индукционным влиянием СН<sub>3</sub> группы и эффектом сверхсопряжения: оба этих эффекта вызывают стабилизацию молекулы мезаконовой кислоты.

Влияние различного расположения двойной связи в молекулах ненасыщенных дикарбоновых кислот на их электрогидрирование рассмотрено с помощью результатов изучения вольтамперометрии итаконовой кислоты (в молекуле данной кислоты двойная связь расположена в боковой цепи). Как уже было отмечено, итаконовая кислота образует только волны разряда ионов водорода, в то время как её изомер – мезаконовая кислота (а также малеиновая и фумаровая кислоты) образуют также волны процесса гидрирования. Этот факт связан со слабой поляризацией расположенной в боковой цепи двойной связи и, следовательно, с затруднениями в её гидрировании по электронно-радикальному механизму. Различное расположение двойной связи в молекулах вышеуказанных изомерных кислот обуславливает и различную их диссоциацию. Вследствие расположения двойной связи в молекуле итаконовой кислоты в боковой цепи взаимное индукционное влияние карбоксильных групп не столь велико, как в молекуле мезаконовой кислоты, из-за чего она имеет меньшую величину  $K_a'$ . Вследствие различного пространственного расположения карбоксильных групп (цис-изомерия в итаконовой кислоте и транс-изомерия в мезаконовой) имеет место также и заметное различие в значениях  $K_a''$  (итаконовая кислота имеет довольно

низкое значение  $K_a''$ ). Описанные факты обуславливают сравнительно низкую кислотность растворов итаконовой кислоты и низкие значения  $i_{пр}$  волн разряда ионов водорода.

В результате исследования процессов гидрирования вышеуказанных ненасыщенных кислот на электродах из различных *sp*- и *d*-металлов и сплавов показано, что в случае *sp*-металлов (независимо от природы металла) электронно-радикальный механизм электрогидрирования с обратимым переносом первого электрона остается неизменным. В случае *d*-металлов (Ta, Pt) и Cu, где волны разряда ионов водорода формируются в менее отрицательной области, волны электрогидрирования кислот могут быть перекрыты этими последними; в этом случае гидрирование двойной связи может осуществляться по химическому механизму (с помощью адсорбированного атомарного водорода).

Как показали проведенные в работе исследования, процесс электрогидрирования содержащей тройную связь ацетилендикарбоновой кислоты по сравнению с вышеописанными кислотами гораздо более сложен и проявляет большую зависимость от природы электрода и среды. В данном случае все использованные электроды можно поделить на 3 группы. Первая группа включает электроды из Cu и Ta (рис.4); здесь кислота образует волны с самыми высокими значениями  $i_{пр}$  (0,1M NaClO<sub>4</sub> с 0,001M ацетилендикарбоновой кислоты):  $(3,7-3,8) \cdot 10^{-3} \text{A/cm}^2$  (эти волны расположены в области потенциалов выделения водорода, но значения  $i_{пр}$  заметно превышают величину  $i_d$  этого процесса). Во вторую группу входят электроды из сплавов Cu-Cd (28-50%Cu); в этом случае кислота образует две волны (рис.4): первая соответствует процессу гидрирования, а вторая – разряду ионов водорода. Значения  $i_{пр}$  первой волны достаточно велики:  $(1,9-2) \cdot 10^{-3} \text{A/cm}^2$ . Третью группу составляют остальные электроды. В данном случае кислота также образует две волны; значения  $i_{пр}$  первой волны относительно малы (максимальное значение –  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{A/cm}^2$ ). Малые добавки H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вызывают заметный рост значений  $i_{пр}$ . Во всех случаях ацетилендикарбоновая кислота образует волны восстановления лишь в растворах кислых или нейтральных фоновых электролитов; деполяризатором являются недиссоциированные молекулы кислоты или моноанионы. Показано, что в случае электродов второй группы имеет место полное гидрирование кислоты (до янтарной кислоты):



а в случае электродов третьей группы - гидрирование до малеиновой кислоты:



Здесь также возможно осуществление реакции (45), но значение  $i_d$  не достигается. В случае электродов первой группы гидрирование ацетилендикарбоновой кислоты осуществляется вместе с разрядом ионов водорода (с помощью атомарного водорода).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наблюдающиеся в реализации процесса электрогидрирования ацетилендикарбоновой кислоты сложности обусловлены стадией гидрирования тройной связи, что связано с механизмом последней:



Как известно, атомы углерода тройной связи имеют более высокую электроотрицательность (эта величина, согласно Малликену и Джаффе, равна 3,29, в то время как для атомов углерода двойной связи она равна 2,75). Исходя из этого,  $\pi$ -электроны тройной связи характеризуются меньшей основностью, вследствие чего скорость реакции (47) (кислотно-основного взаимодействия  $\pi$ -электронов тройной связи и протона) не должна быть высокой. С необходимостью реакций (47) и (49) связана четко выраженная зависимость реакции электрогидрирования ацетилендикарбоновой кислоты от кислотности раствора.

При изучении электрохимического поведения ненасыщенных дикарбоновых кислот в смесях воды с органическими растворителями наблюдалось уменьшение коэффициента диффузии деполяризатора с ростом содержания органического компонента, которое было

более четко выражено в смесях воды с этанолом и диметилформамидом и менее четко – в системах вода-ацетон и вода-ацетонитрил. Это обстоятельство, а также рост значений  $D$  в смесях воды с ацетоном и ацетонитрилом в условиях концентрации последних, превышающей 50%, свидетельствуют о том, что описанные явления связаны с ростом вязкости смесей. В случае малеиновой кислоты эти явления могут быть также обусловлены конкуренцией между внутримолекулярным и межмолекулярным механизмами образования водородной связи.

**Слабые многоосновные органические кислоты с электрохимически инертными анионами.** Как уже было отмечено, в работе изучено электрохимическое поведение ряда представителей следующих групп многоосновных кислот: насыщенных дикарбоновых, гидроксикарбоновых и бензолполикарбоновых кислот. На всех изученных электродах эти кислоты образуют хорошо выраженные волны, значения  $E_{1/2}$  которых представлены в Таблице 1 (фон – 0,1М NaClO<sub>4</sub>) для электродов из Cu, Ta и Cu-Hg.

Таблица 1

| Кислота        | - $E_{1/2}$ , В |      |       |
|----------------|-----------------|------|-------|
|                | Cu              | Ta   | Cu-Hg |
| Щавелевая      | 0,97            | 1,06 | 1,41  |
| Малоновая      | 0,96            | 1,07 | 1,42  |
| Янтарная       | 1,01            | 1,06 | 1,46  |
| Глутаровая     | 1,03            | 1,08 | 1,49  |
| Адипиновая     | 1,06            | 1,07 | 1,50  |
| D-Винная       | 0,96            | 1,06 | 1,65  |
| Лимонная       | 0,96            | 1,06 | 1,64  |
| Тримеллитовая  | 1,08            | 1,09 | 1,62  |
| Тримезиновая   | 1,09            | 1,08 | 1,69  |
| Пиромеллитовая | 0,98            | 1,07 | 1,56  |
| Меллитовая     | 0,99            | 1,07 | 1,50  |

Результаты изучения вольтамперометрии указанных кислот на различных электродах и в различных средах свидетельствует о том, что во всех случаях единственным электродным процессом является разряд ионов водорода. Это подтверждается следующими экспериментальными фактами: 1) значения  $E_{1/2}$  волн кислот близки к величинам  $E_{1/2}$  волн, зафиксированных в 0,1М NaClO<sub>4</sub> с 0,0005М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на соответствующих электродах (или совпадают с ними); 2) добавление малых количеств H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вызывает закономерный рост высоты волн; 3) малые добавки высокоосновного пиридина вызывают резкое уменьшение высоты волн кислот (что связано с количественной пересольватацией протона); значения  $E_{1/2}$  в этих условиях сдвигаются в более отрицательную сторону; 4) высота волн насыщенных дикарбоновых и бензолполикарбоновых кислот растет соответственно от адипиновой к щавелевой и от тримезиновой к меллитовой кислотам; в том же направлении растут и значения  $K_a'$  указанных кислот (в разбавленных растворах слабых многоосновных кислот именно первая ступень диссоциации вносит основной вклад в формирование концентрации ионов водорода).

**Глава V. О некоторых вопросах определения констант диссоциации слабых кислот по вольтамперометрическим данным.** В работе на основе обширного экспериментального материала, полученного в результате изучения электрохимического поведения слабых органических кислот, рассмотрен вопрос о возможности определения или оценки констант диссоциации указанных кислот (как многоосновных, так и одноосновных) с помощью вольтамперометрических данных. Для более детального рассмотрения данного

вопроса возникла необходимость в получении дополнительного экспериментального материала по электрохимическому поведению слабых одноосновных органических и неорганических кислот. В данной главе представлены результаты изучения вольтамперометрии последних, после чего следует обсуждение вопроса об определении или оценке констант диссоциации слабых одно- и многоосновных кислот различными вольтамперометрическими методами.

**Электрохимическое дегалогенирование галогенуксусных кислот.** В работе изучена вольтамперометрия трех хлоруксусных кислот (моно-, ди- и трихлоруксусных кислот), бром- и иодуксусных кислот на различных электродах и в различных средах.

**Электрохимическое поведение хлоруксусных кислот.** Монохлоруксусная кислота практически на всех использованных электродах образует волны разряда ионов водорода. Лишь в случае электродов из Cu, Cu-Hg и Cu-Cd наблюдаются плохо выраженные волны процесса дехлорирования кислоты. Дихлоруксусная кислота также образует волны разряда водорода на всех использованных электродах, но в случае некоторых электродов (Cu, сплавы Cd с Cu, Ni, In, Ag) образуются также хорошо выраженные волны процесса дехлорирования. Значения  $E_{1/2}$  последних в 0,1M NaClO<sub>4</sub> равны: -0,60В (Cu), -0,68 – -0,69В (Cd-Cu), -0,73 – -0,74В (сплавы Cd с Ni, In, Ag). Самые высокие и хорошо выраженные волны дехлорирования дихлоруксусной кислоты в 0,1M NaClO<sub>4</sub> наблюдаются в случае электродов из сплавов Cd-Cu (28-50%Cu). Но в случае этих электродов волны данного процесса не образуются в 0,1M KI (в этом фоне наблюдаются лишь волны разряда ионов водорода). Внесение малых добавок H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в перхлоратный фон вызывает уменьшение высоты волны дехлорирования. Показано, что высокие волны, наблюдаемые в случае электродов из Cd-Cu, соответствуют полному дехлорированию кислоты, а значение  $i_{пр}$  данных волн представляет собой величину  $i_d$  реакции:



С помощью этой величины и уравнения Левича рассчитан коэффициент диффузии дихлоруксусной кислоты, величина которого равна  $1,0 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Волны, наблюдаемые на остальных электродах, соответствуют частичному дехлорированию кислоты:



Это подтверждается и тем обстоятельством, что рассчитанное по уравнению Левича число электронов, участвующих в реакции (для случая электрода из Cd-Ni), равно 2.

Трихлоруксусная кислота по сравнению с другими хлоруксусными кислотами проявляет самую высокую вольтамперометрическую активность. Из всех использованных электродов лишь на Ta и Pt образуется одна волна кислоты, соответствующая разряду ионов водорода; на остальных электродах кислота образует хорошо выраженные волны процесса дехлорирования (в случае электрода из Cu-Hg волна лучше выражена в подкисленных растворах). Вторые волны соответствуют процессу разряда ионов водорода. Значения  $E_{1/2}$  первых волн в 0,1M NaClO<sub>4</sub> равны: -0,60В (Cu), -1,05В (Cu-Hg в 0,1M NaClO<sub>4</sub> с 0,0025M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), -0,73 – -0,75В (Cd и его сплавы с Ni, Sn, In, Hg, Pb, Ag), -0,68 – -0,70В (Cu-Cd с 28-50% Cu). В 0,1M KI на всех электродах образуются лишь волны разряда ионов водорода. Внесение малых добавок H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в перхлоратный фон, которое вызывает заметную интенсификацию процесса дехлорирования в случае электрода из Cu-Hg, не оказывает какого-либо заметного влияния на значения  $i_{пр}$  указанного процесса в случае остальных электродов.

Самые высокие волны процесса дехлорирования и в этом случае наблюдаются на электродах из сплавов Cd-Cu (рис.5). Этот факт свидетельствует о том, что на этих электродах имеет место полное дехлорирование трихлоруксусной кислоты:



а значение  $i_{пр}$  первых волн представляет собой величину  $i_d$  реакции (52). С помощью данного значения и уравнения Левича рассчитан коэффициент диффузии трихлоруксусной кислоты,

равный  $6,5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. На остальных электродах имеет место частичное дехлорирование трихлоруксусной кислоты. Рассчитанное с помощью уравнения Левича число участвующих в реакции электронов в случае электродов из Cu, Cd-Sn, Cd-Hg, Cd-In, Cd-Pb близко к 2, что свидетельствует о протекании реакции:



В случае электрода из Cd-Ni (2%Ni) число участвующих в реакции электронов равно 3,9 (~4), что указывает на осуществление реакции:



**Электрохимическое дебромирование бромуксусной кислоты.** Бромуксусная кислота в перхлоратных фонах лишь на электродах из Ta и Pt образует одну волну, соответствующую разряду ионов водорода; на остальных электродах образуются две волны (в случае электрода из Cd волна плохо выражена), первая из которых соответствует процессу дебромирования кислоты, а вторая – разряду ионов водорода (рис.6). Значения  $E_{1/2}$  волн дебромирования в 0,1M NaClO<sub>4</sub> равны: -0,64В (Cu), -0,88В (Cu-Hg), -0,74 – -0,76В (Cd и его сплавы). В 0,1M KI на электроде из Cu образуется лишь волна разряда ионов водорода. Внесение малых добавок H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в перхлоратный фон не оказывает какого-либо заметного влияния на параметры первой волны. Значение рассчитанного по уравнению Левича коэффициента диффузии бромуксусной кислоты равно  $6,3 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

Значения  $E_{1/2}$  процесса дебромирования в кислых растворах мало отличаются от соответствующих величин в нейтральных растворах. В 0,1M NH<sub>4</sub>Cl (содержащем активные доноры протона – ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) значения  $E_{1/2}$  также очень близки к аналогичным величинам в 0,1M NaClO<sub>4</sub>. Отсутствие четко выраженной зависимости кинетических параметров от концентрации и природы доноров протона свидетельствует о том, что в лимитирующей стадии реакции дебромирования не участвуют ионы водорода и образование активированного комплекса не включает стадию создания ассоциата восстанавливаемого аниона с донорами протона. В то время как имеет место ингибирование процесса дебромирования на электроде из Cu в 0,1M KI, в случае электродов из Cd и Cu-Hg бромуксусная кислота образует первые волны в иодидном фоне (значения  $E_{1/2}$  последних заметно сдвинуты в более отрицательную сторону по сравнению с аналогичными значениями в 0,1M NaClO<sub>4</sub>). Это связано с тем обстоятельством, что адсорбция ионов I<sup>-</sup> на меди заметно превышает их адсорбционную способность на Cd и Hg (из литературы известно, что на поверхности меди имеет место частичный перенос отрицательного заряда адсорбированных иодид-ионов на металл и образование иодидных соединений меди). Исходя из этого, можно заключить, что в процессе дебромирования бромуксусная кислота адсорбируется на поверхности электрода со стороны атома брома, и существующий в иодидном фоне на поверхности электрода слой сильно адсорбированных ионов I<sup>-</sup> вызывает торможение процесса.

**Электрохимическое деиодирование иодуксусной кислоты.** Иодуксусная кислота в нейтральных фонах лишь на электродах из Ta и Pt образует одну волну, соответствующую разряду ионов водорода; на остальных электродах образуются две волны, первая из которых соответствует процессу деиодирования кислоты, а вторая – разряду ионов водорода (рис.7). Значения  $E_{1/2}$  волн деиодирования в 0,1M NaClO<sub>4</sub> равны: -0,52В (Cu), -0,35В (Cu-Hg), -0,75 – -0,80В (Cd и его сплавы). В 0,1M KI иодуксусная кислота образует волны деиодирования, значения  $E_{1/2}$  которых заметно сдвинуты в более отрицательную сторону по сравнению со случаем 0,1M NaClO<sub>4</sub>. Рассчитанное с помощью уравнения Левича значение коэффициента диффузии иодуксусной кислоты равно  $8,3 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

Так же, как и в случае процесса дебромирования, кинетические параметры деиодирования иодуксусной кислоты в кислых и нейтральных фонах не отличаются заметно

друг от друга. Этот факт свидетельствует о том, что и в этом случае в лимитирующей стадии процесса не участвуют ионы водорода.

Ингибирование процесса деиодирования в иодидном фоне выражено не столь заметно: здесь имеет место сдвиг значений  $E_{1/2}$  первой волны в более отрицательную сторону, в то время как в случае бромуксусной (электрод из Cu) и хлоруксусных кислот волны дегалогенирования вообще не образуются. Это объясняется тем обстоятельством, что атом иода иодуксусной кислоты обладает большей адсорбционной способностью, чем атомы галогенов бром- и хлоруксусных кислот.

Полученный в работе большой экспериментальный материал дает возможность обсуждения четко выраженного влияния природы и количества атомов галогена, природы электрода и среды на скорость электрохимического дегалогенирования галогенуксусных кислот.

То обстоятельство, что от природы атома галогена зависит не только скорость процесса дегалогенирования галогенуксусных кислот, но и сама возможность осуществления последнего, связано, по нашему мнению, со следующими причинами. Реакция дегалогенирования осуществляется по следующему механизму:  $\text{XCH}_2\text{COOH}$  в растворе (исходное состояние)  $\rightarrow$  кислота, адсорбированная на электроде со стороны атома галогена (переходное состояние, в котором уже имеется фрагмент конечного состояния: связь галоген-металл)  $\rightarrow$  адсорбированный на электроде галогенид-ион (конечное состояние). Вследствие того, что энергия адсорбции последнего возрастает в ряду:  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ , в том же ряду растет и скорость процесса дегалогенирования галогенуксусных кислот. Заметную роль в указанном явлении играет также уменьшение энергии связи галоген-углерод от C-Cl к C-I: 393кДж/моль для C-Cl, 364кДж/моль для C-Br и 209кДж/моль для C-I. Определенный вклад в зависимость скорости процесса дегалогенирования галогенуксусных кислот от природы галогена вносит также то обстоятельство, что значение имеющегося на атоме галогена кислоты отрицательного заряда уменьшается от хлора к иоду (с учетом величин электроотрицательности галогенов).

Влияние количества атомов галогена на скорость дегалогенирования галогенуксусных кислот четко проявляется на примере хлоруксусных кислот. Как уже было показано, скорость процесса дехлорирования растет в ряду: хлоруксусная кислота < дихлоруксусная кислота < трихлоруксусная кислота. Основной причиной этого, по нашему мнению, является то обстоятельство, что в указанном ряду уменьшается энергия отрыва атома хлора от молекулы кислоты: 396кДж/моль ( $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ ), 339кДж/моль ( $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ ), 260кДж/моль ( $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ). Нетрудно заметить, что связи C-Cl характеризуются довольно высокой энергией, что обуславливает сложности, связанные с электродехлорированием содержащих их соединений (в частности, хлоруксусных кислот).

Полученные в работе результаты показывают, что самая высокая скорость процессов дехлорирования и деиодирования в 0,1M  $\text{NaClO}_4$  наблюдаются на электродах из Cu и Cu-Hg. Вместе с этим скорость процесса на электродах из сплавов Cd-Hg заметно возрастает с ростом содержания в них Hg, а значения  $E_{1/2}$  в случае электродов из сплавов Cd-Cu менее отрицательны, чем в случае Cd. В то же время на электродах из d-металлов (Ta, Pt) бром- и иодуксусные кислоты не образует волн дегалогенирования. Эти факты могут быть связаны с гидрофобностью ртути и гидрофильностью d-металлов, что соответственно способствует и препятствует адсорбции галогенуксусных кислот на поверхности электрода. Высокая активность медного электрода в процессах дегалогенирования связана, на наш взгляд, не только с более высокой адсорбционной активностью атомов галогенов бром- и иодуксусных кислот на этом электроде, но и с его гидрофобностью.

В работе обнаружена интересная взаимосвязь между структурой электродов из сплавов Cd и их активностью в процессе дехлорирования  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ . Показано, что данный процесс осуществляется с более высокой скоростью (более интенсивно, чем на электроде из

Cd) на тех сплавах, структура которых включает химические соединения. Так, например, самые высокие скорость и глубина процесса дехлорирования наблюдаются в случае электродов из сплавов Cd-Cu (структура данного сплава, в зависимости от количественного соотношения компонентов, содержит целый ряд химических соединений:  $Cd_3Cu$ ,  $Cd_8Cu_5$ ,  $Cd_3Cu_4$ ,  $CdCu_2$ ). Процесс дехлорирования активно протекает также на электродах из сплавов Cd-Ni (эвтектическая смесь  $Cd + Cd_{21}Ni_5$ ) и Cd-Ag (твердый раствор на основе соединения  $Cd_3Ag$ ). В то же время в данном процессе сравнительно инертны электроды из сплавов Cd-Hg, Cd-In, Cd-Sn, Cd-Pb, которые представляют собой эвтектические смеси компонентов или образованных ими ограниченных твердых растворов.

Интересные особенности отличают процессы электродегалогенирования галогенуксусных кислот в смешанных средах и, в частности, в водно-пиридиновых смесях. Как уже было показано нами, для процессов, протекающих с участием доноров протонов в лимитирующей стадии, характерны вызванные очень малыми добавками пиридина (0,0005-0,001M) резкое уменьшение значений  $i_{пр}$  и такой же резкий сдвиг значений  $E_{1/2}$  в более отрицательную сторону (что связано с количественным изменением природы донора протона). В лимитирующей стадии процессов электродегалогенирования галогенуксусных кислот, как уже было отмечено, не участвуют доноры протонов. Тем не менее, малые добавки пиридина вызывают резкое уменьшение высоты волн дехлорирования ди- и трихлоруксусных кислот; в то же время значения  $E_{1/2}$  в указанных условиях остаются практически неизменными (рис.8). Но электрохимическое поведение бром- и иодуксусных кислот в сильно разбавленных растворах пиридина резко отличается от поведения хлоруксусных кислот (рис.9): с ростом содержания пиридина значения  $i_{пр}$  волн дегалогенирования практически не изменяются, а величины  $E_{1/2}$  резко смещаются в более отрицательную сторону. Это различие между процессами дехлорирования, с одной стороны, и дебромирования и деиодирования, с другой, связано с различной адсорбционной способностью соответствующих галогенид-ионов. Адсорбция ионов  $Br^-$  и  $I^-$  конкурентноспособна с адсорбцией пиридина; вследствие этого определяющий высокую скорость соответствующих процессов фактор – адсорбция продуктов реакции ( $Br^-$  и  $I^-$ ) на электроде в данном случае не «страдает», а фактор адсорбции пиридина выражается лишь в сдвиге значений  $E_{1/2}$  в более отрицательную сторону. В случае же процесса дехлорирования сравнительно слабая адсорбция ионов  $Cl^-$  не может составить конкуренцию адсорбции пиридина, что приводит к падению скорости процесса.

**Электрохимическое поведение насыщенных монокарбоновых кислот.** Первые три представителя гомологического ряда насыщенных монокарбоновых кислот – муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты образует на всех электродах хорошо выраженные волны (на электроде из Cu-Hg волны двух последних кислот плохо выражены), значения  $E_{1/2}$  которых близки друг к другу: -0,47 – -0,50В (Pt), -1,06 – -1,08В (Ta), -0,93 – -1,01В (Cu), -0,72 – -0,81В (Ni). Все указанные волны проявляют характерные для процесса разряда ионов водорода свойства: 1) близость (или совпадение) значений  $E_{1/2}$  с соответствующими величинами для указанного процесса (в 0,1M  $NaClO_4$  с 0,0005M  $H_2SO_4$ ); 2) закономерный рост значений  $i_{пр}$  при добавлении малых количеств  $H_2SO_4$ ; 3) резкое снижение высоты волны и сдвиг величин  $E_{1/2}$  в более отрицательную сторону при добавлении малых количеств пиридина; 4) заметный сдвиг значений  $E_{1/2}$  волн, наблюдаемых в случае электродов из сплавов Cd-Sn, в менее отрицательную сторону с ростом содержания Sn в сплаве.

**Электрохимическое поведение азотистой кислоты.**  $HNO_2$  на всех использованных электродах образует хорошо выраженные волны; в случае электродов из Cu и Ni образуются 2 волны, значения  $E_{1/2}$  которых в 0,1M  $NaClO_4$  равны: -0,59В и -1,11з (Cu) и -0,34В и -0,78з (Ni). На электродах из Cd, Pt и Cu-Hg  $HNO_2$  образует одну волну; величины  $E_{1/2}$  равны соответственно -0,84В, -0,45В и -1,14В (0,1M  $NaClO_4$ ). При внесении в раствор фона малых

добавок  $H_2SO_4$  в случае электродов из Cu, Cd и Ni наблюдается увеличение значений  $i_{пр}$  первой волны (Cu, Ni) и волны на электроде из Cd до  $\sim 10^{-3}M H_2SO_4$ , после чего эти значения изменяются слабо, а значения  $E_{1/2}$  не изменяются. В случае электродов из Pt и Cu-Hg подкисление также приводит к росту высоты волны, но этот рост продолжается и при более высоких концентрациях внесенной  $H_2SO_4$ . На основе литературных и наших вольтамперометрических данных показано, что первые волны  $HNO_2$  в случае электродов из Cu и Ni, а также волна в случае кадмиевого электрода соответствуют процессу восстановления  $HNO_2$  до иона  $NH_4^+$ , а волны, полученные на электродах из Cu-Hg и Pt – процессу разряда ионов водорода. Полученные в случае электродов из Cu, Cd и Ni значения  $i_{пр}$  в подкисленных растворах являются величиной  $i_d$  процесса восстановления  $HNO_2$ ; с их помощью по уравнению Левича рассчитан коэффициент диффузии  $HNO_2$ , равный  $1,53 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Вольтамперометрия  $HNO_2$  изучена также в смешанных средах. Показано аномальное электрохимическое поведение кислоты в водно-этанольных смесях, выражающееся в необычно резком падении высоты волн  $HNO_2$  с ростом содержания этанола (в смесях воды с остальными изученными органическими растворителями поведение  $HNO_2$  типично для процессов восстановления кислот, протекающих с участием доноров протона в лимитирующей стадии); значения  $E_{1/2}$  при этом не сдвигаются в более отрицательную сторону. Высказано предположение о том, что описанный факт связан с осуществлением реакции этерификации  $HNO_2$ .

**Электрохимическое поведение молибденовой и вольфрамовой кислот.** Приведенные в различных справочных и учебных изданиях значения констант диссоциации молибденовой и вольфрамовой кислот заметно отличаются друг от друга. По нашему мнению, изучение вольтамперометрии этих малорастворимых кислот (которое требует очень малые концентрации исследуемого вещества) может дать возможность достаточно правильной оценки величин констант диссоциации  $H_2MoO_4$  и  $H_2WO_4$ .

Молибденовая кислота на всех исследованных электродах образует хорошо выраженные волны (основные фоновые электролиты –  $0,1M NaClO_4$  и  $0,1M (NH_4)_2SO_4$ ). В процессе измерения поверхность электрода покрывается темным осадком (по данным прежних исследований, последний представляет собой т.н. «молибденовую синь» - сложную смесь оксидов и гидроксидов молибдена, в которой степень окисления Mo равна 5-6). Основные характерные моменты электрохимического поведения  $H_2MoO_4$  – следующие: 1) образование одной волны в  $0,1M NaClO_4$ , значения  $E_{1/2}$  которой для различных электродов мало отличаются друг от друга (Cu, Sn:  $-0,51V$ ; Cu-Hg:  $-0,5V$ ; Ni:  $-0,53V$ ); 2) образование двух волн в  $0,1M (NH_4)_2SO_4$  на электродах из Sn и Cu-Hg, значения  $E_{1/2}$  которых равны соответственно  $-0,58V$  и  $-0,82V$  (Sn) и  $-0,52V$  и  $-0,79V$  (Cu-Hg); 3) рост значений  $i_{пр}$   $H_2MoO_4$  при добавлении  $H_2SO_4$  до  $0,0005M$ -ой концентрации последней и их уменьшение в условиях дальнейшего роста содержания  $H_2SO_4$ ; 4) первоначальное уменьшение значений  $i_{пр}$   $H_2MoO_4$  с ростом содержания в растворе ацетона, ацетонитрила и диметилформамида и их увеличение в высококонцентрированных ( $\geq 90\%$ ) растворах указанных растворителей.

Совокупность описанных экспериментальных данных показывает, что  $H_2MoO_4$ , как и другие кислоты с электрохимически активными анионами, восстанавливается в области первой волны в условиях протондорного действия ионов  $H_3O^+$ . Вторая волна в  $0,1M (NH_4)_2SO_4$  соответствует протондорному действию ионов  $NH_4^+$ .

Основным деполаризатором в растворах  $H_2MoO_4$  является недиссоциированная кислота, что выражается в близости или совпадении значений  $E_{1/2}$  для различных электродов (в тех случаях, когда деполаризатором является анион, значения  $E_{1/2}$  вследствие влияния факторов, связанных с природой электрода: строения двойного слоя, величины потенциала

нулевого заряда, а также ряда других факторов заметно отличаются друг от друга; это обстоятельство проявляется при восстановлении сильных кислот –  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$  и др.).

Вызванный малыми добавками  $\text{H}_2\text{SO}_4$  первоначальный рост значений  $i_{\text{пр}}$   $\text{H}_2\text{MoO}_4$  связан с ростом содержания как доноров протона, так и деполяризатора (молекул  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ), а уменьшение указанных значений в условиях дальнейшего роста концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вызвано изменением природы деполяризатора вследствие образования сложных конденсированных изополианионов Mo.

Вольфрамовая кислота также образует хорошо выраженные волны на всех изученных электродах, но в этом случае значения  $E_{1/2}$  для различных электродов заметно отличаются друг от друга: они близки к величинам  $E_{1/2}$  процесса разряда ионов водорода на соответствующих электродах. В процессе регистрации вольтамперограмм поверхность электрода не покрывается осадком «вольфрамовой сини». При внесении в раствор фона малых добавок  $\text{H}_2\text{SO}_4$  высота волн растет пропорционально количеству добавленной кислоты; значения  $E_{1/2}$  при этом лишь незначительно изменяются.

Все эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наблюдаемые на вольтамперограммах вольфрамовой кислоты волны соответствуют процессу выделения водорода (этот вывод совпадает с литературными данными об электрохимической инертности соединений  $\text{W(VI)}$ ).

**О некоторых вопросах определения или оценки констант диссоциации слабых кислот по вольтамперометрическим данным.** Для того, чтобы результаты изучения вольтамперометрии слабых кислот были использованы для определения или оценки констант диссоциации данных кислот, необходимо определение на основе указанных результатов концентрации ионов водорода в растворе. При использовании метода вращающегося диска это возможно с помощью экспериментально определенных значений предельных диффузионных токов и уравнения Левича. Экспериментальное значение  $i_d$   $\text{H}_3\text{O}^+$ -ионов для различных электродов в  $0,1\text{M NaClO}_4$  с  $0,0005\text{M H}_2\text{SO}_4$  (или  $0,001\text{M HCl}$ ) при  $20^\circ\text{C}$  равно  $2,3 \cdot 10^{-3} \text{A/cm}^2$ . Для проверки обоснованности этого значения и получения величины коэффициента диффузии  $\text{H}_3\text{O}^+$  иона последняя была рассчитана с помощью уравнения Грегори-Риддифорда (более точного, чем уравнение Левича); она оказалась равной  $7,71 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{c}$ . Это значение близко к величинам, полученным Штакельбергом, Фильштихом и Яном в  $1\text{M KCl}$  с помощью метода вращающегося диска ( $7,5 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{c}$  при  $23^\circ\text{C}$ ) и методом Коттреля ( $7,3 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{c}$  при  $25^\circ\text{C}$ ). С помощью приведенных значений  $i_d$   $\text{H}_3\text{O}^+$ -ионов (оно соответствует миллимолярной концентрации данных ионов) и  $D$  возможны определение или оценка концентрации ионов водорода в разбавленном растворе слабой кислоты и константы (или констант) диссоциации последней с помощью различных вольтамперометрических методов.

Из изученных в работе кислот электрохимически активные анионы содержат малеиновая, фумаровая, мезаконовая, ацетилендикарбоновая, ди- и трихлоруксусные, бром- и иодуксусные, азотистая и молибденовая кислоты. Ранее нами было показано, что в случае, когда соотношение значений  $i_d$  аниона и иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  больше единицы, значение  $i_{\text{пр}}$  имеющейся на вольтамперограмме кислоты первой волны представляют собой величину  $i_d$  процесса разряда ионов водорода. Данное условие выполняется только в случае азотистой и молибденовой кислот, что дает возможность количественной оценки констант диссоциации указанных кислот. Для остальных кислот расчет значений  $[\text{H}^+]$  в их разбавленных растворах и их констант диссоциации возможен исходя из того факта, что на некоторых электродах (Cu, Pt, Ta в случае ненасыщенных дикарбоновых кислот, Pt и Ta в случае бром- и иодуксусных кислот) они образуют только волны разряда ионов водорода.

Исследованные нами остальные слабые кислоты на всех электродах образуют только волны выделения водорода, что упрощает оценку их констант диссоциации. Но необходимо принять во внимание то обстоятельство, что предельный ток выделения водорода в растворах

слабых кислот вместе с диффузионной составляющей включает также кинетический показатель, связанный с нарушением равновесия в прилегающем к электроду реакционном слое и скоростью дополнительной диссоциации молекул кислоты. Эта составляющая тем больше, чем меньше константа диссоциации кислоты, и может стать причиной того, что измеренный предельный ток будет отличаться от «чистого» диффузионного тока. Одна из целей работы предусматривала выяснение следующего вопроса: в каком интервале значений констант диссоциации измеренный ток соответствует (или из-за кинетической составляющей не соответствует) концентрации ионов водорода в растворе?

В Таблице 2 представлены определенные нами значения констант диссоциации изученных в работе слабых кислот (20°C) и соответствующие справочные величины.

Таблица 2

| Кислота        | $pK_a'$<br>(расс.) | $pK_a'$<br>(спр.) | $pK_a''$<br>(расс.) | $pK_a''$<br>(спр.) | $pK_a'''$<br>(расс.) | $pK_a'''$<br>(спр.) |
|----------------|--------------------|-------------------|---------------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| Азотистая      | 3,27               | 3,25              |                     |                    |                      |                     |
| Малеиновая     | 2,09               | 1,92              |                     |                    |                      |                     |
| Фумаровая      | 2,91               | 3,02              | 4,28                | 4,38               |                      |                     |
| Мезаконовая    | 2,99               | 3,09              | 4,68                | 4,75               |                      |                     |
| Итаконовая     | 3,66               | 3,85              | 5,26                | 5,45               |                      |                     |
| D-Винная       | 2,90               | 3,03              | 4,22                | 4,37               |                      |                     |
| Лимонная       | 2,93               | 3,13              | 4,55                | 4,76               |                      |                     |
| Тримеллитовая  | 2,50               | 2,52              |                     |                    |                      |                     |
| Тримезиновая   | 3,01               | 3,12              | 3,77                | 3,89               |                      |                     |
| Малоновая      | 2,78               | 2,85              | 5,63                | 5,70               |                      |                     |
| Янтарная       | 3,89               | 4,21              | 5,32                | 5,64               |                      |                     |
| Глутаровая     | 3,96               | 4,32              | 5,06                | 5,42               |                      |                     |
| Адипиновая     | 4,06               | 4,41              | 5,06                | 5,41               |                      |                     |
| Щавелевая      |                    |                   | 3,90                | 3,81               |                      |                     |
| Пиромеллитовая |                    |                   | 2,89                | 2,87               | 4,50                 | 4,49                |
| Меллитовая     |                    |                   | 2,23                | 2,19               | 3,29                 | 3,31                |
| Хлоруксусная   | 2,83               | 2,87              |                     |                    |                      |                     |
| Бромуксусная   | 2,97               | 2,90              |                     |                    |                      |                     |
| Иодуксусная    | 2,99               | 3,18              |                     |                    |                      |                     |
| Муравьиная     | 3,16               | 3,75              |                     |                    |                      |                     |
| Уксусная       | 4,15               | 4,756             |                     |                    |                      |                     |
| Пропионовая    | 4,08               | 4,87              |                     |                    |                      |                     |

Из представленных в таблице данных следует, что для всех кислот разница между рассчитанными нами и справочными значениями находится в пределах одного порядка (максимальная разница между величинами  $pK_a - 0,79$  имеет место в случае пропионовой кислоты). Исходя из этого, рассчитанные на основе вольтамперометрических данных значения констант диссоциации слабых кислот могут быть использованы для оценки в первом приближении указанных величин без учета кинетической составляющей тока. Более заметная разница между рассчитанными и справочными значениями наблюдается в случае тех кислот, константы диссоциации которых меньше  $10^{-4}$ . Когда величина константы

диссоциации кислоты превышает  $10^{-3}$ , рассчитанные по вольтамперометрическим данным значения близки к справочным данным. В том случае, когда величины  $pK_a$  находятся в интервале  $10^{-4}$ - $10^{-3}$ , вольтамперометрические методы для некоторых кислот:  $HNO_2$ , иодуксусная, D-винная, мезаконовая, фумаровая, тримезиновая, щавелевая, меллитовая ( $pK_a'''$ ) дают достаточно хорошие результаты и без учета кинетической составляющей.

Рассчитанные нами значения  $K_a'$  для молибденовой и вольфрамовой кислот равны соответственно  $3,29 \cdot 10^{-4}$  и  $1,79 \cdot 10^{-4}$  (к сожалению, сравнение этих величин со справочными данными невозможно из-за большой разницы между последними).

**Определение констант диссоциации некоторых слабых кислот в смешанных средах.** Так как рассчитанные по вольтамперометрическим данным значения констант диссоциации целого ряда изученных в работе слабых кислот оказались достаточно надежными, указанные величины были рассчитаны и для смешанных сред. Необходимые для расчета значения коэффициентов диффузии иона водорода были определены в 0,1M  $NaClO_4$  с 0,0005M  $H_2SO_4$  (или 0,001 M  $HCl$ ) в смесях воды с ацетоном, ацетонитрилом, этанолом и диметилформамидом. Необходимо отметить, что была выбрана область составов смесей до 60%-ного(об.) содержания органического компонента, в которой основной формой сольватированного протона является ион  $H_3O^+$ . В указанном интервале значения диэлектрической проницаемости смесей достаточно высоки (43-53); поэтому можно считать, что в 0,1M  $NaClO_4$  с 0,0005M  $H_2SO_4$  или 0,001 M  $HCl$  кислота нацело диссоциирована. Необходимо отметить, что значения констант диссоциации многих слабых кислот в смесях воды с органическими растворителями труднодоступны в литературе.

В Таблице 3 представлены значения  $pK_a$  некоторых слабых кислот в использованных нами смешанных системах (20°C).

Таблица 3

| Кислота, растворитель                  | $C_{орг}, \%(об.)$ и $pK_a$ |      |      |      |      |      |
|--|-----------------------------|------|------|------|------|------|
|  | 10                          | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   |
| <u><math>HNO_2</math></u>              |                             |      |      |      |      |      |
| Ацетон                                 | 3,24                        | 3,34 | 3,48 | 3,41 | 3,48 | 3,48 |
| Ацетонитрил                            | 3,32                        | 3,30 | 3,35 | 3,42 | 3,31 | 3,34 |
| Диметилформамид                        | 3,02                        | 3,07 | 3,17 | 3,23 | 3,20 | 3,03 |
| <u>Хлоруксусная</u>                    |                             |      |      |      |      |      |
| Ацетон                                 | 3,03                        | 3,18 | 3,33 | 3,42 | 3,43 | 3,52 |
| Этанол                                 | 3,11                        | 3,21 | 3,20 | 3,23 | 3,14 | 3,13 |
| Диметилформамид                        | 3,11                        | -    | 3,02 | 3,08 | 3,22 | 2,97 |
| <u>Бромуксусная</u>                    |                             |      |      |      |      |      |
| Ацетон                                 | -                           | 3,09 | 3,54 | 3,43 | 3,56 | -    |
| Этанол                                 | 3,02                        | 3,12 | 3,12 | 3,22 | 3,31 | 3,29 |
| Диметилформамид                        | 2,94                        | 3,10 | -    | 3,13 | 3,17 | 3,05 |
| <u>Щавелевая (<math>pK_a''</math>)</u> |                             |      |      |      |      |      |
| Ацетонитрил                            | 3,66                        | 3,76 | 3,88 | 3,79 | 3,49 | 3,56 |
| Этанол                                 | 3,58                        | 3,59 | 3,84 | 3,97 | 3,65 | 3,33 |
| Диметилформамид                        | 3,72                        | 3,93 | 4,25 | 4,09 | 3,86 | 3,45 |
| <u>D-Винная (<math>pK_a'</math>)</u>   |                             |      |      |      |      |      |
| Ацетон                                 | 3,07                        | 3,31 | 3,46 | 3,46 | 3,57 | 3,50 |
| Этанол                                 | 3,03                        | 3,29 | 3,32 | 3,36 | 3,27 | 3,20 |
| Диметилформамид                        |                             |      |      |      |      |      |

|                                      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                                      | 3,04 | 3,13 | 3,13 | 3,26 | 3,16 | 2,95 |
| <u>D-Винная</u> (pK <sub>a</sub> '') |      |      |      |      |      |      |
| Ацетон                               | 4,37 | 4,44 | 4,48 | 4,48 | 4,53 | 4,50 |
| Этанол                               | 4,36 | 4,43 | 4,44 | 4,46 | 4,42 | 4,40 |
| Диметилформамид                      | 4,36 | 4,38 | 4,38 | 4,42 | 4,39 | 4,34 |

Из приведенных в таблице данных видно, что в достаточно широком интервале составов бинарных смесей значения констант диссоциации изученных слабых кислот не претерпевают заметных изменений и остаются в пределах одного порядка. Это связано, прежде всего, со сравнительно малой разницей в основности воды и использованных органических растворителей, а также с тем обстоятельством, что во всем изученном интервале составов смесей диэлектрическая проницаемость последних остается достаточно высокой. Несколько более высокие значения констант диссоциации в концентрированных смесях воды с диметилформамидом могут быть обусловлены сравнительно высокой основностью диметилформамида.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основе теоретического анализа закономерностей процессов электролитической диссоциации слабых двух- и более основных органических кислот с близкими значениями констант диссоциации различных ступеней выведены уравнения, которые дают возможность количественной оценки участия различных ступеней диссоциации в формировании концентрации ионов водорода в разбавленных растворах указанных кислот, расчета концентрации недиссоциированной кислоты, анионов с различными зарядами и ионов водорода в этих растворах, установления связи между значением константы диссоциации данной ступени и ее вкладом в формирование общей концентрации ионов водорода, характеристики концентрационной зависимости параметров диссоциации кислоты в ее разбавленных растворах. Предложены также уравнения, с помощью которых возможен расчет степеней диссоциации для различных ступеней диссоциации указанных кислот, а также уравнения, отражающие законы разбавления для различных ступеней диссоциации многоосновных кислот.

2. На основе изучения электрохимического гидрирования пяти ненасыщенных дикарбоновых кислот с родственной структурой (малеиновой, фумаровой, мезаконовой, итаконовой и ацетилендикарбоновой кислот) на электродах из различных индивидуальных металлов и сплавов в водных растворах различных фонов и в смешанных средах показано влияние структурных особенностей указанных кислот на кинетику и механизм их электрогидрирования. Различие в пространственной (цис-транс) изомерии малеиновой и фумаровой кислот обуславливает более высокую скорость как гидрирования, так и разряда ионов водорода в случае малеиновой кислоты (в работе впервые объяснена заметная роль имеющейся в мономалеате сильной внутримолекулярной водородной связи в процессе гидрирования). Показано и объяснено заметное влияние имеющегося в боковой цепи молекулы мезаконовой кислоты заместителя (группы СН<sub>3</sub>), расположения двойной связи в молекуле итаконовой кислоты в боковой цепи (данная кислота не образует волн гидрирования), наличия тройной связи в ацетилендикарбоновой кислоте на протекание электрохимического гидрирования ненасыщенных дикарбоновых кислот.

3. На основе изучения на различных электродах и в различных средах электрохимического поведения целого ряда одно-, двух- и более основных слабых

органических кислот: насыщенных монокарбоновых (муравьиная, уксусная, пропионовая), насыщенных дикарбоновых (щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая), гидроксикарбоновых (D-винная и лимонная), бензолполикарбоновых (тримеллитовая, тримезиновая, пиромеллитовая и меллитовая) кислот показано, что на катоде протекает только процесс разряда ионов водорода.

4. При изучении электрохимического поведения различных галогенуксусных кислот (моно-, ди- и трихлоруксусных, бром- и иодуксусных) на электродах из индивидуальных металлов и сплавов в водных растворах и в смешанных средах показано и объяснено сильное влияние природы галогена, количества его атомов, природы электрода и раствора на скорость процесса электрохимического дегалогенирования галогенуксусных кислот. Показано, что интенсификация данного процесса в ряду:  $\text{ClCH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{BrCH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{ICH}_2\text{COOH}$  связана с ростом энергии адсорбции конечного продукта – галогенид-иона от Cl к I, уменьшением энергии связи углерод-галоген от C–Cl к C–I и уменьшением частичного отрицательного заряда на атоме галогена от Cl к I. Рост скорости процесса дегалогенирования с ростом числа атомов галогена связан с соответствующим уменьшением энергии отрыва атома галогена от молекулы кислоты. Впервые показано, что процесс дегалогенирования осуществляется, в основном, на гидрофобных металлах, на которых облегчена адсорбция галогенуксусных кислот. Также впервые показано, что трихлоруксусная кислота легче восстанавливается на сплавах кадмия, структура которых включает химические соединения.

5. На основе изучения электрохимического поведения азотистой кислоты на различных электродах и в различных средах показано, что на электродах из Cu, Cd и Ni  $\text{HNO}_2$  восстанавливается до иона  $\text{NH}_4^+$ , а на электродах из Pt и Cu-Hg образует лишь волны разряда ионов водорода. Показано своеобразное электрохимическое поведение  $\text{HNO}_2$  в смесях воды с этанолом, которое объяснено возможностью осуществления в данной среде реакции этерификации  $\text{HNO}_2$ .

6. В результате изучения электрохимического поведения молибденовой и вольфрамовой кислот на различных электродах и в различных средах показано, что молибденовая кислота восстанавливается на ряде электродов (Cu, Sn, Ni, Cu-Hg) с образованием «молибденовой сини», а вольфрамовая кислота на всех изученных электродах образует лишь волны разряда ионов водорода. В работе впервые показано своеобразие изменения значений  $i_{\text{пр}} \text{Mo(VI)}$  в условиях роста кислотности раствора; оно объяснено первоначальным ростом концентрации деполаризатора (молекул  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) и образованием молибденовых кислот со сложными конденсированными изополианионами в условиях высокой кислотности раствора.

7. На основе анализа возможности определения или оценки значений констант диссоциации исследованных в работе слабых органических и неорганических кислот с использованием результатов изучения вольтамперометрии последних показано, что во всех случаях возможна оценка в первом приближении величин указанных констант различными вольтамперометрическими методами без учета кинетической составляющей тока. В случае кислот, значения констант диссоциации которых превышают  $10^{-3}$ , рассчитанные по вольтамперометрическим данным величины  $K_a$  очень близки к соответствующим справочным значениям.

8. С использованием вольтамперометрических данных рассчитаны значения констант диссоциации некоторых слабых кислот, величины  $K_a$  которых в воде превышают  $10^{-3}$  или близки к этой величине (хлоруксусная, бромуксусная, азотистая, щавелевая, D-винная кислоты), в смешанных средах (в смесях воды с ацетоном, ацетонитрилом, этанолом, диметилформамидом).

დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია შემდეგ პუბლიკაციებში:  
Основные результаты диссертации опубликованы в следующих научных трудах:

1. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Voltammetry of Molybdic Acid at the Solid Electrodes. Bull. Georg. Acad. Sci., 1997, v.155, N3, p.375-378, (1).
2. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Voltammetry of Tungstic Acid in Aqueous Solutions and Mixed Media. Bull. Georg. Acad. Sci., 1997, v.156, N1, p.74-77, (1).
3. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Voltammetry of Formic and Acetic Acids at the Solid Electrodes in Aqueous Solutions and Mixed Media. Bull. Georg. Acad. Sci., 1999, v.159, N2, p.279-281, (1).
4. Кварацхелия Р.К., Кварацхелия Е.Р. Вольтамперометрия азотистой кислоты в водной и смешанных средах. Электрохимия, 1999, т.35, №4, с.537-541, (25).
5. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Voltammetry of Maleic Acid at Various Electrodes in Aqueous and Mixed Media. 50<sup>th</sup> ISE Meeting. Abstracts. Simposium5, Abstract 7 (CD-ROM), 1999, Pavia, Italy.
6. კვარაცხელია ე. ჰალოგენმმარმჟავების ვოლტამპერომეტრია მყარ ელექტროდებზე. ახალგაზრდა ქიმიკოსთა მეორე რესპუბლიკური კონფერენცია. თეზისების კრებული. თბილისი, 1999, გვ.31.
7. კვარაცხელია ე., კვარაცხელია რ. ვოლტამპერომეტრული მონაცემებით სუსტი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრის ზოგიერთი საკითხის შესახებ. საქართველოს პრეზიდენტის სტიპენდიატ ახალგაზრდა მეცნიერთა შრომები, ტ.1. თბილისი, 1999, გვ.151-156.
8. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Voltammetry of Oxalic Acid at the Solid Electrodes in Aqueous Solutions and Mixed Media. Bull. Georg. Acad. Sci., 1999, v.160, N2, p.285-288, (1).
9. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. On the Possibility of Estimation of the  $K_a'$  and  $K_a''$  Values of Dibasic Acids with the Close Values of First and Second Dissociation Constants by Voltammetric Data. Bull. Georg. Acad. Sci., 1999, v.160, N3, p.483-485, (1).
10. Кварацхелия Р.К., Кварацхелия Е.Р. Вольтамперометрия дикарбоновых кислот на твердых электродах в водной и смешанных средах. Электрохимия, 2000, т.36, №3, с.369-373, (25).
11. Кварацхелия Р.К., Кварацхелия Е.Р. Вольтамперометрия малеиновой кислоты в водной и смешанных средах. Электрохимия, 2000, т.36, №8, с.1029-1033, (25).
12. Kvaratskhelia E., Kvaratskhelia R. Electrochemical Hydrogenation of the Triple C-C Bond (Acetylenedicarboxylic Acid) at Various Electrodes in Aqueous and Mixed Media. 51<sup>th</sup> ISE Meeting. Abstracts. Symposium 5. Abstract 624 (CD-ROM). 2000, Warsaw, Poland.
13. კვარაცხელია რ., კვარაცხელია ე. C-C ბმის ჯერადობის გავლენა დიკარბონმჟავების ელექტროქიმიურ ქცევაზე. მესამე რესპუბლიკური სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენცია ქიმიაში. მოხსენებათა თეზისები. თბილისი, 2000, გვ.62.
14. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Voltammetry of Maleic Acid at the Solid Electrodes. Bull. Georg. Acad. Sci., 2000, V.162, N 1, p.94-96, (1).
15. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Voltammetry of Chloroacetic Acid at the Solid Electrodes. Bull. Georg. Acad. Sci., 2000, v.162, N 2, p.285-287, (1).
16. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Study of Debromination of Bromoacetic Acid at the Solid Electrodes. Bull. Georg. Acad. Sci., 2000, v.162, N 3 p.491-493, (1).
17. კვარაცხელია ე., კვარაცხელია რ. ორმაგი და სამმაგი C-C ბმების შემცველი დიკარბონმჟავების ელექტროჰიდრირების პროცესების შედარებითი

- დახასიათება. საქართველოს პრეზიდენტის სტიპენდიატ ახალგაზრდა მეცნიერთა შრომები, ტ. III. თბილისი, 2001, გვ. 86-88.
18. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Study of Electrochemical Deiodination of Iodoacetic Acid at the Solid Electrodes. *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2001, v.163, N2, p.284-287, (1).
  19. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Voltammetry of Chloroacetic Acids at the Solid Electrodes. 200<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society and the 52<sup>nd</sup> Annual Meeting of ISE. Abstracts. Symposium H1. Abstract 996. 2001, San Francisco, USA.
  20. Кварацхелия Р.К., Кварацхелия Е.Р. Электрохимическое поведение различных галогенуксусных кислот на твердых электродах в водных растворах. *Электрохимия*, 2001, т.37, №9, с.1123-1126, (25).
  21. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Study of Electrochemical Dehalogenation Reaction at the Solid Electrodes in Mixed Media. *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2001, v.163, N3, p.480-483, (1).
  22. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Voltammetry of Itaconic Acid at the Solid Electrodes. *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2001, v.164, N2, p.312-314, (1).
  23. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. The Role of Electrode Nature and Solution Composition in the Process of Electrohydrogenation of C≡C Bond in Acetylenedicarboxylic Acid. *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2002, v.165, N2, p.315-317, (1).
  24. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Voltammetry of Dichloroacetic Acid at the Solid Electrodes. *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2002, v.165, N3, p.522-525, (1).
  25. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Electrochemical Behaviour of Trichloroacetic Acid at the Solid Electrodes. *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2002, v.166, N3, p.511-513, (1).
  26. Kvaratskhelia E., Kvaratskhelia R. The Regularities of Dissociation of Weak Dibasic Organic Acids with the Close  $K'_a$  and  $K''_a$  Values. 203<sup>rd</sup> Meeting of the Electrochemical Society. Abstracts. Symposium AC2. Abstract 2519. 2003, Paris, France.
  27. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Some Aspects of Dissociation of Weak Dibasic Acids with the Close Values of First and Second Dissociation Constants. *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2003, v.167, N1, p. 85-88, (1).
  28. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Electroreduction of Oxoacids of Halogens at the d-Metals Electrodes. *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2003, v.168, N2, p.272-274, (1).
  29. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Formation of the Hydrogen Ions Concentration in the Solutions of Weak Dibasic Organic Acids with the Close  $K'_a$  and  $K''_a$  Values. *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2004, v.169, N1, p. 82-84, (1).
  30. Kvaratskhelia E.R., Kvaratskhelia R.K. Influence of the Structural Peculiarities of Unsaturated Dicarboxylic Acids on their Electrochemical Hydrogenation. The 2004 Younger European Chemists' Conference. Abstracts. Abstract 92, p.47. 2004, Turin, Italy.
  31. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Contribution of the Different steps of Dissociation of Weak Dibasic Organic Acids to the Formation of Hydrogen Ions Concentration in their Solutions. *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2004, v.169, N3, p.530-532, (1).
  32. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. On the Possibility of Calculation of Some Parameters of the Dissociation Processes of Weak Dibasic Organic Acids. *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2004, v.170, N1, p. 97-99, (1).
  33. Kvaratskhelia E.R., Kvaratskhelia R.K. Influence of the Structural Peculiarities of Unsaturated Dicarboxylic Acids on their Electrochemical Hydrogenation. 55<sup>th</sup> Annual Meeting of ISE. Book of Abstracts I, p.168. 2004, Thessaloniki, Greece.
  34. Kvaratskhelia R., Kvaratskhelia E. Formation of the Hydrogen Ions Concentration in Diluted Solutions of Weak Tribasic Organic Acids. *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2004, v.170, N2, p. 295-297, (1).