Н. Б. Березин, Т. Н. Березина, Ж. В. Межевич,
В. В. Чевела

НОСИТЕЛИ ЗАРЯДОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ. СИСТЕМА ЦИНК (II) - ГЛИЦИН - ВОДА

Ключевые слова: комплексообразование, константы устойчивости, система цинк (II) - глицин - вода.

Исследовано комплексообразование в системе цинк (II) – глицин – вода.

Keywords: Complex formation, stability constants, system zinc (II) - glycine - water.

The complex formation in system zinc (II) – glycine – water is investigated.

Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии деталей машин, крепежных изделий, водопроводных труб, работающих в наружной атмосфере различных климатических районов и закрытых помещениях. Как известно, цинковое покрытие является анодным по отношению к черным металлам и защищает сталь от коррозии электрохимически при температурах до 70⁰С, при более высоких температурах – механически.

Интерес исследователей к использованию глицина в различных электрохимических системах обусловлен уникальностью его свойств и поведения в водных растворах [1]. В зависимости от кислотности раствора глицин сочетает в себе различные электроно-донорные, мостиковые (медиаторные) и буферные свойства. Биполярный характер ионов глицина в водных растворах обуславливает возможность адсорбции их как на положительно, так и на отрицательно заряженных поверхностях электрода [2].

Экспериментальная часть

Методика проведения эксперимента приведена в работе [3].
Результаты и их обсуждение

Результаты и их обсуждение

Известно, что глицин, обладая хорошо выраженной координативной способностью с ионами цинка (II), образует комплексные соединения $Zn\ Gly^+$ и $Zn\ (Gly)_2$. По данным В. С. Кублановского с сотр. [4], комплекс состава $Zn\ Gly^+$ образуется при $pH > 4,5$, а $Zn\ (Gly)_2$ при pH выше 6. Методом ЯМР¹³С нами было установлено, что в щелочных растворах образуются глицинатные комплексы цинка (II) хелатной структуры [5].

Анализ литературы по комплексообразованию [6,7] позволяет отметить, что если по составу комплексных соединений $Zn\ (II)$, как правило, существует единая точка зрения, то по их устойчивости имеются различные сведения. С целью уточнения констант устойчивости глицинатных комплексов цинка (II) был проведён следующий эксперимент.

Образование глицинатных комплексов цинка (II) в данной работе изучали рН-метрическим методом. Экспериментальные данные о зависимости

функции Бьеррума ($\tilde{n}$) от рН при различных концентрациях цинка (II) 0,05 ÷ 0,1 моль/л и глицина 0,05 ÷ 0,2 моль/л приведены в таблицах 1-2.

Таблица 1 - Зависимость функции Бьеррума ($\tilde{n}$) от рН ($C_{Zn(II)} = 0,05$ моль/л, $C_{NGly} = 0,05$ моль/л)

$C_{Zn(II)}$	C_{NGly}	$pH;$ $\tilde{n} \cdot 10^{-2}$
0,05	0,05	4,36; 0,08
0,0496	0,0496	4,86; 4,02
0,0494	0,0494	5,07; 6,33
0,0492	0,0492	5,19; 8,43
0,0488	0,0488	5,35; 12,64
0,0484	0,0484	5,53; 16,85
0,0481	0,0481	5,69; 21,06
0,0475	0,0475	5,84; 27,38
0,0470	0,0470	5,99; 33,70
0,0466	0,0466	6,10; 38,97
0,0460	0,0460	6,28; 46,34
0,0455	0,0455	6,42; 52,66
0,0448	0,0448	6,59; 61,08
0,0441	0,0441	6,77; 70,56
0,0436	0,0436	6,79; 77,93

Титрование раствора сульфата цинка с глицином проводили 0,2633-молярным раствором гидроксида калия. В таблицах 1-2 использованы следующие обозначения:

$C_{Zn(II)}$ - концентрация ионов цинка (II), моль/л; C_{NGly} - концентрация глицина, моль/л; $\tilde{n}$ - функция Бьеррума.

Таблица 2 -Зависимость функции Бьеррума ($\tilde{\eta}$) от рН ($C_{Zn(II)} = 0,1$ моль/л, $C_{HGly} = 0,2$ моль/л)

$C_{Zn(II)}$	C_{HGly}	рН; $\tilde{\eta} \cdot 10^{-2}$
0,1	0,2	4,22; 0,03
0,0996	0,1992	4,30; 0,55
0,0987	0,1974	4,46; 1,75
0,0980	0,1960	4,57; 2,69
0,0973	0,1946	4,67; 3,69
0,0958	0,1916	4,88; 5,79
0,0943	0,1886	5,02; 7,95
0,0928	0,1857	5,16; 10,16
0,0911	0,1821	5,28; 12,90
0,0893	0,1786	5,41; 15,80
0,0879	0,1754	5,51; 18,48
0,0853	0,1706	5,66; 22,64
0,0833	0,1667	5,78; 26,33
0,0806	0,1613	5,94; 31,59
0,0781	0,1563	6,08; 36,86
0,0757	0,1514	6,25; 42,23
0,0735	0,1471	6,39; 47,39
0,0714	0,1429	6,54; 52,66
0,0694	0,1389	6,70; 57,92
0,0676	0,1351	6,86; 63,19
0,0658	0,1316	7,04; 68,45
0,0641	0,1282	7,25; 73,72
0,0625	0,1250	7,47; 78,98
0,0616	0,1234	7,57; 81,62
0,0609	0,1218	7,65; 84,57

Математическая обработка зависимостей ($\tilde{\eta}$) от рН позволила получить значения констант устойчивости (β) глицинатных комплексов цинка (II) (табл. 3).

Таблица 3 - Константы устойчивости глицинатных комплексов цинка (II). Результаты математической обработки данных рН-метрического титрования

Стехиометрические соотношения			lg β	Состав комплексов цинка (II)
Zn (II)	HGly	H ⁺		
0	1	1	2,35	-
0	1	2	-7,53	-
1	1	2	-2,62 ± 0,08	Zn Gly ⁺
1	2	4	-5,87 ± 0,014	Zn(Gly) ₂

В таблице 3 значения lg $\beta = 2,35$ и lg $\beta = -7,53$ - константы диссоциации протонированной формы глицина.

Из полученных данных следует, что глицинатные комплексы цинка (II) относятся к малоустойчивым соединениям. Это связано с небольшим вкладом электронов d-подуровня в энергию связи центрального иона цинка (II) с лигандами. Невысокая устойчивость рассматриваемых комплексов отражается и на их электрохимическом поведении. Как было нами показано [8], электрохимическое восстановление глицинатных комплексов цинка (II) происходит при небольшом перенапряжении катодной реакции.

Литература

1. К.Д. Неницеску, Органическая химия т. 2. Иностранная литература, Москва, 1963. 1047 с.
2. В.А. Богдановская, Электрохимия, **29**, 4, 441–447, (1993)
3. Н.Б.Березин, Т.Н.Березина, Ж.В.Межевич, Вестник Казан. технолог. ун-та, **15**, 19, 53-55, (2012)
4. В.Н. Белинский, В.С. Кублановский, Т.С. Глушак, Украинский хим. журнал, **45**, 12, 1157–1160, (1979)
5. Н.Б.Березин, Ж.В.Межевич, Т.Н.Березина, А.Х.Каримов, И.Г.Хабибуллин, Вестник Казан. технолог. ун-та. **15**, 5, 163-165, (2012)
6. Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятков, Полядерные комплексы в растворах. Изд-во Казанского ун-та, Казань, 1989. 288 с.
7. Ю.И. Сальников, В.В. Устюк, Журнал неорг. хим., **28**, 1, 148-150, (1983)
8. Н.Б.Березин, Т.Н.Березина, Ж.В.Межевич, Вестник Казан. технолог. ун-та. **15**, 5, 166-167, (2012)

© **Н. Б. Березин** - д-р хим. наук, проф. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, berezin@kstu.ru; **Т. Н. Березина** – магистрант КНИТУ; **Ж. В. Межевич** - канд. хим. наук, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ; **В. В. Чевела** - д-р хим. наук, проф. каф. неорганической химии К(П)ФУ.