

УДК 544.6.018.47-039.6

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

НОСИТЕЛИ ЗАРЯДОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ. СИСТЕМА ЦИНК (II) - ХРОМ (III) – ГЛИЦИН - ВОДА

Ключевые слова: Электролиты для получения цинковых покрытий легированных хромом, метод ядерной магнитной релаксации протонов, комплексообразование, система цинк (II) - хром (III) - глицин - вода.

Методом ядерной магнитной релаксации протонов исследовано комплексообразование в системе цинк (II) – хром (III) - глицин – вода.

Keywords: Electrolytes for receiving zinc coverings alloyed by chrome, a method of a nuclear magnetic relaxation of protons, a complex formation, system zinc (II) - chrome (III) - glycine - water.

The method of a nuclear magnetic relaxation of protons investigated a complex formation in system zinc (II) – chrome (III) - glycine – water.

Все возрастающий интерес исследователей к электроосаждению сплавов и электрохимическому легированию гальванических покрытий связан, главным образом, с тремя причинами. Одной из основных причин развития данной области науки в гальванотехнике является возможность экономии металлического фонда. Не менее важной, а может быть, и определяющей, - является возможность получения новых материалов и функциональных свойств гальванических покрытий. Третья причина связана с вопросами экологии и замены вредных производств. Последней уделяется значительное внимание [1-2]; еще большее значение она приобретет в будущем.

В настоящее время электролитические сплавы находят все большее применение не только в качестве коррозионностойких и декоративных покрытий, а шире используются как материалы, обладающие ценными для современной техники функциональными свойствами: магнитными, полупроводниковыми, сверхпроводящими и многими другими [3-6]. Как следует из работ [3-6] актуально проведение исследований для получения следующих сплавов: цинк-никель, цинк-кобальт, цинк-железо, цинк-хром, цинк-медь, цинк-молибден, цинк-олово, цинк-свинец, цинк-марганец, цинк-сурьма, цинк-фосфор, а также никель-железо, никель-хром, никель-фосфор и некоторых других.

Целью работы является исследование процессов комплексообразования в системе цинк (II) - хром (III) - глицин - вода.

Экспериментальная часть

Установлению состава комплексов цинка (II) и хрома (III) в водном растворе, служащем для получения цинк - хромовых электрохимических покрытий, предшествовало исследование комплексообразования каждого из указанных d - элементов в индивидуальных растворах [7-8], которые использовались в дальнейшем при составлении рабочего электролита. Методика исследования процессов комплексообразования приведена в работе [7].

Результаты и их обсуждение

Рис.1 (кривая 1) и рис.2 (кривая 1) иллюстрируют зависимость релаксационной эффективности от pH для системы цинк(II) - хром (III) - глицин - вода. Для сравнения приведены аналогичные кривые, характеризующие комплексообразование в системе хром (III) - глицин - вода (кривая 2 на рис. 1 и кривая 2 на рис. 2).

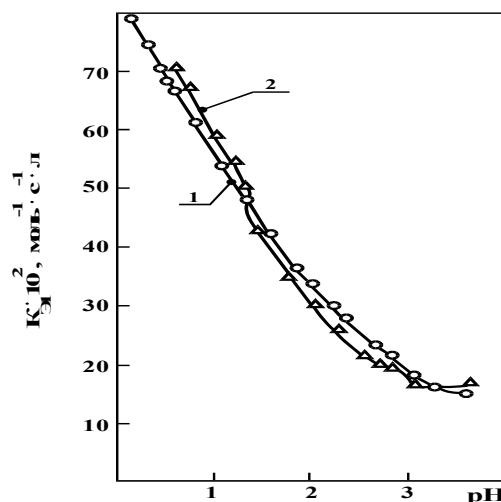


Рис. 1 - Зависимость K_{31} - pH в системах цинк(II) - хром(III) - глицин - вода (1) и хром(III) - глицин - вода (2). Концентрации (моль/л): 1 - 0,0125 Zn(II) + 0,0125 Cr(III) + 0,35 HGly; 2 - 0,0125 Cr(III) + 0,35 HGly

Из сравнения данных рис. 1 и 2 видно, что в присутствии цинка (II) в растворе кривая релаксационной эффективности комплексов хрома (III) изменяет своё положение. Это указывает на образование гетероядерных комплексов в системе цинк (II) - хром (III) - глицин - вода, имеющих место уже при значении pH, равном 1.

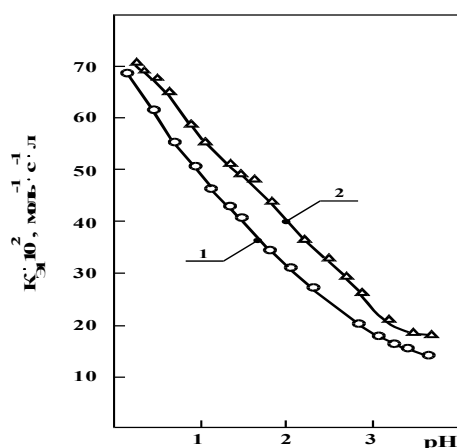


Рис. 2 - Зависимость $K_{Э1}$ - pH в системах цинк(II) - хром(III) - глицин - вода (1) и хром(III) - глицин - вода (2). Концентрации (моль/л): 1 - 0,05 Zn(II) + 0,05 Cr(III) + 0,9 HGly; 2 - 0,05 Cr(III) + 0,9 HGly.

При моделировании равновесий образования гетероядерных комплексов мы исходили из следующих особенностей релаксационных кривых и данных предыдущих исследований.

При увеличении концентрации глицина до 0,9 моль/л в исследуемой области pH доминируют моноядерные комплексы хрома (III). Следовательно, наиболее вероятно образование комплексов с соотношением «хром (III) : цинк (II)», равным 1:1.

Полученные данные показывают, что с увеличением концентрации глицина отклонение кривых релаксационной эффективности в гетеросистеме увеличивается по сравнению с кривыми в гомосистеме, что свидетельствует о присоединении лиганда при образовании гетероядерных комплексов (рис. 1 и 2).

Математическая обработка массива данных по релаксационной эффективности показала, что наиболее вероятно образование комплексов с соотношением хром (III) : цинк (II) : глицин, равным 1:1:8, при различной степени протонизации последнего. Константы устойчивости и коэффициенты релаксационной эффективности гетероядерных комплексов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Константы устойчивости ($\lg \beta$) и коэффициенты релаксационной эффективности ($K_{Э1}$) гетероядерных глицинатных комплексов хрома (III) и цинка (II)

Стехиометрические соотношения			$\lg \beta$; $K_{Э1}$ (л/моль·с)	Комплекс
Cr (III)	Zn (II)	H Gly; H ⁺		
1	1	8; 12	19,16 ± 0,13; 3188	[CrZn(HGly) ₄ Gly ₄] ⁺
1	1	8; 14	15,12 ± 0,18; 2531	[CrZn(HGly) ₂ Gly ₆] ⁺
1	1	8; 16	9,57 ± 0,25; 1498	[CrZn(Gly) ₈] ³⁻

Константы устойчивости, $K_{Э1}$ вместе с данными по математическому моделированию равновесий в системах хром (III) - вода, хром (III) - глицин - вода, цинк (II) - глицин - вода описывают систему цинк (II) - хром (III) - глицин - вода» во всей изученной области концентраций $C_{Cr(III)} = 0,0125 \div 0,05$ моль/л, $C_{Zn(II)} = 0,0125 \div 0,05$ моль/л, $C_{HGly} = 0,35 \div 0,60$ моль/л и pH = 0 ÷ 3,5.

Распределение комплексных форм в системе цинк (II) - хром (III) - глицин - вода, рассчитанное по программе CPRESSP, приведено на рис. 3.

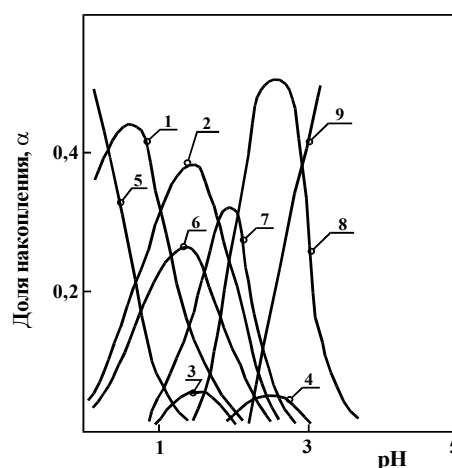


Рис. 3 - Диаграмма распределения комплексов в растворе (моль/л): 0,05 Zn(II) + 0,05 Cr(III) + 0,9 HGly: 1 - [Cr(HGly)₃Gly]²⁺; 2 - [Cr(HGly)₂Gly₂]⁺; 3 - [Cr₂(HGly)₂Gly₄]²⁺; 4 - [CrGly₄]⁻; 5 - [Cr(HGly)₆]³⁺; 6 - [Cr(HGly)₄Gly₂]⁺; 7 - [CrZn(HGly)₄Gly₄]⁺; 8 - [CrZn(HGly)₂Gly₆]⁺; 9 - [CrZn(Gly)₈]³⁻

Как видно из рис. 3, биядерные комплексы хрома (III) практически не накапливаются, при pH > 2,3 доминируют гетероядерные формы [CrZn(HGly)₄Gly₄]⁺ и [CrZn(HGly)₂Gly₆]⁺, при pH > 3 основной формой становится комплекс [CrZn(Gly)₈]³⁻. Расчёт распределения комплексов в электролите «рабочего» состава с pH 3 (таблица 2) показал, что и в данном случае преобладают гетероядерные формы цинка (II) и хрома (III).

Таблица 2 - Распределение комплексных форм в растворе состава (моль/л): 0,2 Zn (II) + 0,3 Cr (III) + 2,1 H Gly при pH 3,0

Комплекс	Доля накопления
[Cr(H Gly) ₂ Gly ₂] ⁺	0,02
[Cr ₂ (H Gly) ₂ Gly ₄] ²⁺	0,01
[Cr Gly ₄] ⁻	0,16
[Cr ₂ Gly ₆] ⁰	0,15
[CrZn(H Gly) ₂ Gly ₆] ⁺	0,17
[CrZn(Gly) ₈] ³⁻	0,49

Результаты проведённого исследования представляют значительный интерес для обсуждения механизма электрохимических реакций при получении цинк - хромовых покрытий.

Таким образом, анализируя данные по составу и устойчивости образующихся комплексных

соединений в системе цинк (II) - хром (III) - глицин - вода, можно высказать следующее предположение. Наиболее эффективно процесс электроосаждения цинк - хромовых покрытий следует проводить при $\text{pH} > 2,5$, где в растворе присутствуют гетероядерные формы комплексов. В данной области pH наиболее устойчивый комплекс $[\text{Cr Zn}(\text{HGly})_4 \text{Gly}_4]^+$ имеет положительный заряд, что должно облегчить его адсорбцию на отрицательно заряженной поверхности катода, а, следовательно, и перенос заряда. Участие комплекса $[\text{CrZn}(\text{Gly})_8]^{3-}$ в катодном процессе на цинковом электроде может обеспечиваться посредством его адсорбции и разряда через глицинатный мостик.

Литература

1. Р.Ю. Бек, А.И. Маслий, Гальванотехника и обработка поверхности, **2**, 1, 7-11 (1993)
2. С. Шахмайер, Т. Холмстед, Р. Бауэр, Д. Ньюмен, Гальванотехника и обработка поверхности, **2**, 3, 14 – 18, (1993)
3. Т.В. Елинек, Гальванотехника и обработка поверхности, **1**, 3-4, 7-26. (1992)
4. Т.В. Елинек, Гальванотехника и обработка поверхности, **2**, 2, 9–31, (1993)
5. Т.В. Елинек, Гальванотехника и обработка поверхности, **3**, 2, 5–30, (1994)
6. Т.В.Елинек, Гальванотехника и обработка поверхности, **3**, 5-6, 5–28, (1994)
7. Н.Б. Березин, Т.Н. Березина, Ж.В. Межевич, Вестник Казан. технол. ун-та, **15**, 19, 53-55, (2012)
8. Н.Б. Березин, Т.Н. Березина, А.У. Шарифуллина, В.В. Чевела, Вестник Казан. технол. ун-та. **15**, 19, 59-61 (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.