

Всевозрастающий 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  $K_{\Sigma 1}$  - pH в системах цинк(II) - хром(III) - глицин - вода (1) и хром(III) - глицин - вода (2). Концентрации (моль/л): 1 -  $0,0125 \text{ Zn(II)} + 0,0125 \text{ Cr(III)} + 0,35 \text{ HGly}$ ; 2 -  $0,0125 \text{ Cr(III)} + 0,35 \text{ HGly}$  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  $K_{\Sigma 1}$  - pH в системах цинк(II) - хром(III) - глицин - вода (1) и хром(III) - глицин - вода (2). Концентрации (моль/л): 1 -  $0,05 \text{ Zn(II)} + 0,05 \text{ Cr(III)} + 0,9 \text{ HGly}$ ; 2 -  $0,05 \text{ Cr(III)} + 0,9 \text{ HGly}$ . 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 ( $\lg b$ ) и коэффициенты релаксационной эффективности (КЭ1) гетероядерных глицинатных комплексов хрома (III) и цинка (II)

| Стехиометрические соотношения                        | $\lg b$      | КЭ1 (л/моль $\times$ с) | Комплекс                                                 |
|------------------------------------------------------|--------------|-------------------------|----------------------------------------------------------|
| Cr (III) : Zn (II) : H Gly; H <sup>+</sup> 1 : 1 : 8 | 12,19 ± 0,13 | 3188                    | [CrZn(HGly) <sub>4</sub> Gly <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> |
| Cr (III) : Zn (II) : H Gly; H <sup>+</sup> 1 : 1 : 8 | 14,15 ± 0,18 | 2531                    | [CrZn(HGly) <sub>2</sub> Gly <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> |
| Cr (III) : Zn (II) : Gly                             | 16,95 ± 0,25 | 1498                    | [CrZn(Gly) <sub>8</sub> ] <sub>3</sub> <sup>-</sup>      |

Константы устойчивости, КЭ1 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  $C_{Cr(III)} = 0,0125 \dots 0,05$  моль/л,  $C_{Zn(II)} = 0,0125 \dots 0,05$  моль/л,  $C_{HGly} = 0,35 \dots 0,60$  моль/л и  $pH = 0 \dots 3,5$ . Распределение комплексных форм в системе цинк (II) - хром (III) - глицин - вода, рассчитанное по программе SPESSP, 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)<sub>3</sub>Gly]<sub>2</sub><sup>+</sup>; 2 - [Cr(HGly)<sub>2</sub>Gly<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 3 - [Cr<sub>2</sub>(HGly)<sub>2</sub>Gly<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup>; 4-[CrGly<sub>4</sub>]<sup>-</sup>; 5 - [Cr(HGly)<sub>6</sub>]<sub>3</sub><sup>+</sup>; 6 - [Cr(HGly)<sub>4</sub>Gly<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 7 - [Cr Zn(HGly)<sub>4</sub>Gly<sub>4</sub>]<sup>+</sup>; 8 - [CrZn(HGly)<sub>2</sub>Gly<sub>6</sub>]<sup>-</sup>; 9 - [Cr Zn(Gly)<sub>8</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Как видно из рис. 3, биядерные комплексы хрома (III) практически не накапливаются, при  $pH > 2,3$  доминируют гетероядерные формы [Cr Zn(H Gly)<sub>4</sub>Gly<sub>4</sub>]<sup>+</sup> и [Cr Zn(H Gly)<sub>2</sub>Gly<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, при  $pH > 3$  основной формой становится комплекс [Cr Zn Gly<sub>8</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup>. 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) <sub>2</sub> Gly <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                            | 0,02            |
| [Cr <sub>2</sub> (H Gly) <sub>2</sub> Gly <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> <sup>+</sup> | 0,01            |
| [Cr Gly <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>                                                | 0,16            |
| [Cr <sub>2</sub> Gly <sub>6</sub> ] <sub>0</sub>                                   | 0,15            |
| [Cr Zn(H Gly) <sub>2</sub> Gly <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>                         | 0,17            |
| [Cr Zn Gly <sub>8</sub> ] <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                | 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  $[\text{CrZn}(\text{HGly})_4\text{Gly}_4]^+$  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.