

Использование органических соединений при электроосаждении металлов и сплавов позволяет придать определенные свойства не только самим электролитам, но и получаемым гальваническим покрытиям [1]. В зависимости от кислотности раствора некоторые органические соединения сочетают в себе различные электроно-донорные, мостиковые (медиаторные) и буферные свойства, а являясь бидентатными лигандами могут образовывать в объеме электролита и на поверхности электрода гетероядерные, гетеролигандные комплексы [2,3]. Учитывая, что при электролизе водных растворов электролитов прикатодный слой подщелачивается, а прианодный подкисляется актуальным является исследование поведения органических веществ в растворах с разным значением pH. В работе получены данные о поведении 2,6 - бис (диметиламинометилена) нитрозофенола - 4 в водных растворах, которое используется при электроосаждении сплава никель-фосфор, из электролитов, где в качестве донора фосфора применяется одна фосфорная кислота. В данной и опубликованных нами работах [4] 2,6 - бис (диметиламинометилена) нитрозофенол - 4 обозначено условно Д2. Вещество синтезировано О.Р. Ключниковым, ныне профессор Казанского энергетического университета, за что ему огромная благодарность. В дальнейшем, для протонированной формы Д2 принято обозначение Н3А+, а для депротонированной - НА-. Н2А - гидратированная форма Д2. (Д2 × Н2О). Методика эксперимента приведена в работе [5]. Результаты и их обсуждение

Зависимость функции Бьеррума от pH для системы Д2 - вода имеет следующие особенности. Во всем исследованном диапазоне значений pH не зависит от концентрации Д2 в пределах 0,001...0,019 моль/л (рис.1, а). В кислой области pH функция Бьеррума имеет значения - 1, а в щелочной 2 при концентрации Д2 0,005 и 0,019 моль/л. При концентрации Д2 0,116 моль/л функция Бьеррума принимает численное значение больше двух (рис.1, а; кривая 1). Особенности кислотно-основного поведения исследуемого соединения можно объяснить тем, что при взаимодействии его с водой образуется форма Д2×Н2О. Имеющиеся два протона могут быть оттитрованы, о чем свидетельствуют предельные значения =2, достигаемые в ходе титрования; значение = -1 объясняется протонированием NO группы [6,7].

а б Рис. 1 - Зависимость функции Бьеррума () от pH в системе Д2 - вода при концентрациях Д2 (моль/л): 1 - 0.116; 2 - 0.005; 3 - 0.001; 4 - 0.019. а - температура: 25оС б - Д2 (моль/л): 0.019. Температура, оС: 1 - 25; 2 - 70

Зависимости - pH (рис.1, а; кривые 2,3,4) имеют достаточно выраженные изломы при = 0 и = 0,5; указывающие, что в кислотно-основных взаимодействиях участвуют формы содержащие, по меньшей мере, две молекулы Д2. Действительно, математическая обработка зависимостей функции Бьеррума от pH при концентрациях Д2 0,001 и 0,005 моль/л показала, что при малых концентрациях в кислотно-основных взаимодействиях участвуют главным образом димеры НХА2 различной протонизации. Изменение зависимости функции Бьеррума от pH при

концентрации Д2 0,116 моль/л свидетельствует об образовании более сложных соединений. Математическая обработка зависимостей от рН позволила определить состав и устойчивость форм Д2, образующихся в системе во всем исследованном диапазоне концентраций и рН. Повышение температуры до 70°С приводит к изменениям в системе Д2 - вода (рис. 1, б). Данные по составу и устойчивости образующихся в растворе форм Д2 при температурах 25 и 70° С приведены в табл. 1. Несмотря на это, можно полагать, что и в этом димере существуют те же стехиометрические соотношения, вследствие которых молекула Н2А (в димере) может быть оттитрована по двум протонам, образуя форму А24-. Таблица 1 - Состав и устойчивость форм Д2 №

Стехиометрия Igb	Форма Д2	Температура, оС	Н2А	Н+	25	70	1	1	-1	4.36 ± 0.18	4.36 ± 0.22	Н3А+	2	2	0
			4.57 ± 0.11	6.45 ± 0.13	(Н2А)2	3	2	-1	9.67 ± 0.15	10.98 ± 0.18	(Н2А)2Н+	4	12	-6	
			66.55 ± 0.19	(Н2А)12	Н66+	5	12	-9	79.84 ± 0.22	82.52 ± 0.21	(Н2А)12	Н99+	6	12	-12
			89.04 ± 0.22	88.07 ± 0.28	(Н3А)	7	2	1	-3.44 ± 0.25	1.09 ± 0.20	Н3А	8	2	2	-13.12 ± 0.24
			10.10 ± 0.26	(НА)	9	2	4	-35.52 ± 0.28	-30.52 ± 0.32	А	10	4	3	-14.07 ± 0.31	-11.91 ± 0.36

Н5А Диаграммы распределения форм Д2 в зависимости от рН приведены на рис. 2, 3. При малых концентрациях Д2 в растворах доминируют димерные формы, при больших - образуются соединения из четырех и двенадцати молекул. Последние преобладают в кислой области. Можно отметить также, что Д2 практически не существует в мономолекулярной форме, а выступает преимущественно в виде димера (Н2А)2, строение которого в данной работе не изучалось. При температуре 70° С во всем исследованном диапазоне значений рН доминируют димерные формы Д2 (рис. 3). Доля накопления более сложных соединений при данной температуре значительно уменьшается (рис.3, кривая 3). Рис. 2 - Диаграмма распределения форм Д2 при концентрации 0,019 моль/л (температура 25оС): 1 - Н2А; 2 - Н3А+; 3 - (Н2А)2; 4 - (Н2А)2Н+ ; 5 - (Н2А)12Н99+; 6 - (Н2А)12Н1212+; 7 - (НА)2Н-; 8 - (НА)22-; 9 - А24-; 10 - Н5А43- Рис. 3 - Диаграмма распределения форм Д2 при концентрации 0,0198 моль/л и температуре 70оС: 1 - Н3А+; 2- (Н2А)2Н+; 3 - (Н2А)12Н99+; 4 - (Н2А)2; 5 - (НА)2Н-; 6 - (НА)22-; 7 - А24- Полученные данные представляют значительный интерес при обсуждении кинетики и механизма восстановления комплексов металлов из растворов, содержащих данное соединение.