

УДК 541.136.3:546.27

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ АЦЕТАТ-ИОНА НА КИНЕТИКУ БЕСТОКОВОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

А. В. Городыский, А. И. Кублановская, Г. Е. Кузьминская

Современные представления о механизме бестокового восстановления никеля гипофосфитом заключаются в трактовке процесса с точки зрения электрохимической кинетики. Однако формальное сопряжение двух редокс-систем по данным о независимом их протекании лишь в некоторых случаях привело к согласованию смешанного потенциала и соответствующего ему тока с потенциалом и током в условиях бестокового восстановления ионов металла. Причиной этих расхождений является возможность одновременного протекания процесса по химико-каталитическому и электрохимическому механизму, изменение природы реагирующих частиц при взаимодействии компонентов раствора, а также то, что продуктом восстановления является двухкомпонентный сплав Ni—P [1]. Для выяснения механизма процесса и определения состава разряжающегося иона нами было изучено комплексообразование в растворах никелирования, содержащих в качестве лигандов ацетат и глицин при температурах 70—90° [2, 3]. В связи с тем, что восстановление никеля гипофосфитом сопровождается подкислением раствора, методами микростеклянного и стеклянного электрода с детектором изучено изменение рН в приэлектродной зоне раствора (рН_s) при указанных температурах [4, 5].

В настоящей работе исследовано влияние рН среды и концентрации ацетата натрия на скорость каталитического окисления гипофосфита и восстановления никеля. Зависимость рН_s от кислотности в объеме раствора рН₀ представлена на рис. 1 (кривая 1). В интервале рН 2,0—4,5 кислотность в приэлектродном слое соответствует рН в объеме. При рН₀ 4,5—8,5 кислотность в приэлектродном слое практически не зависит от кислотности в объеме, принимая значение ~4,8. В случае дальнейшего увеличения рН₀ наблюдается резкий подъем кривой и при рН₀ 11,0 кислотность вновь достигает объемного значения. Зависимость скорости реакции окисления гипофосфита от рН среды аналогична изменению рН_s (рис. 1, кривая 2), что свидетельствует о необычайной чувствительности этой реакции к изменению кислотности в приэлектродном слое, а также о необходимости учета указанного эффекта при интерпретации кинетических зависимостей. На основании приведенной зависимости можно сделать вывод, что увеличение рН раствора никелирования от 5,0 до 6,0—6,5 с целью увеличения скорости процесса, как это предлагается некоторыми авторами, является нецелесообразным. Кислотность в приэлектродной зоне при этом не изменяется.

На рис. 2 представлены данные о влиянии ацетата натрия на изменение рН_s (а) и скорость реакции окисления гипофосфита натрия (б) в отсутствие (кривая 1) и в присутствии (кривая 2) ионов никеля. При окислении 0,2 М гипофосфита натрия (кривая 1), исходное значение рН которого равно 5,0, в приэлектродной зоне устанавливается значение, равное 4,6 единицам рН. С введением ацетата натрия в раствор гипофосфита кислотность в приэлектродной зоне уменьшается, и при концентрации последнего ~0,3 М рН_s практически не отличается от объемного значения. Скорость окисления гипофосфита (см. рис. 2, б,

кривая 1) изменяется аналогично изменению pH_s . При введении ионов никеля (II) в раствор гипофосфита (рис. 2, а, кривая 2) pH понижается до 3,14, что на 1,56 единицы pH больше, чем в отсутствие ионов никеля. Подкисление приэлектродного слоя уменьшается пропорционально концентрации лиганда, однако даже при концентрации $NaAc$ 1 М подкисление составляет 0,2 единицы pH по сравнению с объемным

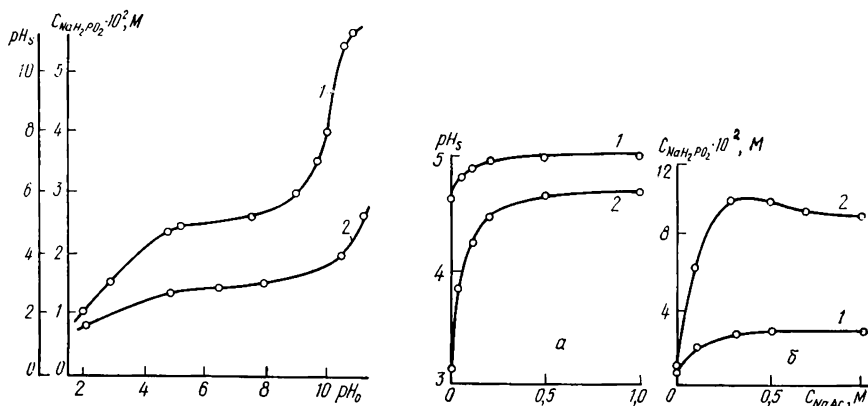


Рис. 1. Зависимость pH приэлектродного слоя (1) и скорости реакции (2) при окислении 0,1 М NaH_2PO_2 .

Рис. 2. Зависимость pH приэлектродного слоя (а) и скорости реакции окисления гипофосфита натрия (б) от концентрации ацетата натрия в растворах при 80°: 1 — 0,2 М NaH_2PO_2 ; 2 — 0,2 М NaH_2PO_2 + 0,1 М $NiCl_2$.

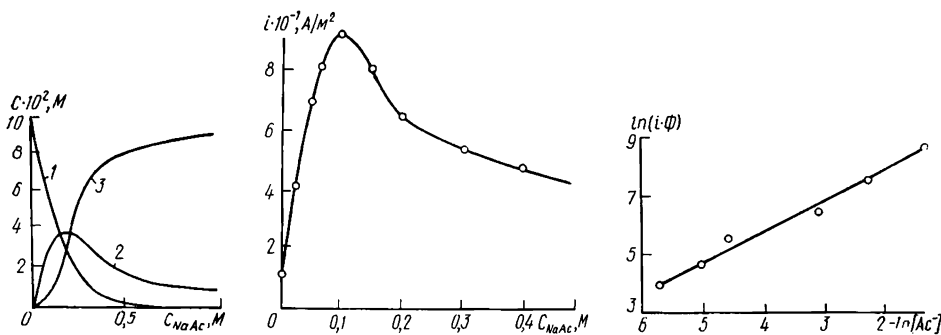


Рис. 3. Зависимость распределения комплексных форм никеля (II) от концентрации ацетата натрия в растворе, содержащем 0,1 М $Ni(ClO_4)_2$, при 80°: 1 — $[Ni^{2+}]$; 2 — $[NiAc^+]$; 3 — $[NiAc_2]$.

Рис. 4. Зависимость скорости восстановления никеля от концентрации лиганда в ацетатном растворе никелирования, содержащем по 0,1 М $NiCl_2$ и NaH_2PO_2 , при 80° и pH_0 5,0.

Рис. 5. Зависимость логарифма произведения $i \cdot \Phi$ от логарифма равновесной концентрации ацетат-иона.

значением. В связи с этим образование гидроксильных соединений никеля (II), разряжающихся на электроде, как это предполагается в работе [6], представляется маловероятным. Более глубокое подкисление приэлектродного слоя в присутствии ионов никеля обусловлено увеличением скорости реакции окисления гипофосфита (рис. 2, б, кривая 2). С увеличением концентрации ацетата натрия скорость окисления гипофосфита натрия возрастает, достигая максимального значения при концентрации лиганда $\sim 0,3$ М. При дальнейшем повышении концентрации лиганда скорость реакции несколько уменьшается.

Изменение ионного состава раствора в зависимости от концентрации $NaAc$ представлена на рис. 3. Концентрация образующихся в этой системе комплексных форм никеля (II) определена при соответствующих значениях pH_s . Анализ этой зависимости позволяет предположить, что такой характер изменения скорости реакции окисления гипо-

фосфита натрия обусловлен катализирующим влиянием комплексного иона $[\text{NiAc}^+]$ (рис. 3, кривая 2), концентрация которого изменяется аналогично изменению скорости реакции.

Зависимость скорости реакции восстановления никеля гипофосфитом от концентрации NaAc представлена на рис. 4. Скорость реакции выражена в токовых единицах согласно формуле

$$i = \frac{\Delta G \cdot F \cdot n}{A \cdot S \cdot \tau}, \quad (1)$$

где ΔG — вес никеля; n — число электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея; A — электрохимический эквивалент; S — площадь электрода; τ — время.

Максимальное значение скорости реакции восстановления никеля достигается при соотношении $M_{\text{NaH}_2\text{PO}_2} : M_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 1$. При отклонении от этого соотношения скорость реакции уменьшается.

Полученную зависимость скорости реакции восстановления никеля использовали для определения состава электрохимически активного комплекса, восстанавливающегося на каталитической поверхности. Среднее координационное число этого комплекса определяли по тангенсу наклона зависимости скорости реакции от равновесной концентрации лиганда $[L]$ (рис. 5) по следующему уравнению:

$$\frac{\partial \ln(i\Phi)}{\partial \ln[L]}, \quad (2)$$

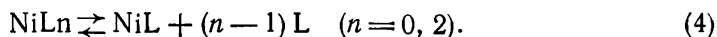
где Φ — функция закомплексованности, которая связана с константами устойчивости комплексов зависимостью

$$\Phi = \sum_{i=0}^{i=n} \beta_i [L]^i, \quad (3)$$

где β_1 и β_2 — константы устойчивости комплексов $[\text{NiL}^+]$ и $[\text{NiL}_2]$.

Исходные данные для определения состава электрохимически активных комплексов в ацетатном растворе никелирования приведены в таблице. Наклон зависимости $\ln(i\Phi) - \ln[L]$ для этой системы равен единице (рис. 4).

Таким образом, несмотря на то, что в системе присутствуют различные комплексные ионы никеля (II), разряд происходит из монолигандного комплекса $[\text{NiAc}^+]$ ($k=1$), который образуется по быстрой реакции типа



Этот вывод подтверждается данными полярографического исследования электровосстановления никеля (II), согласно которым в интервале pH 4,5—8,0 на электроде восстанавливается комплекс $[\text{NiL}^+]$ [7].

Исходные данные для определения состава электрохимически активных комплексов в системе никель (II)—ацетат ($C_{\text{NiCl}_2} = 0,1 \text{ M}$; $\text{pH}_0 = 5,0$; $t = 80^\circ$; $\beta_1 = 7,3 \cdot 10^3$; $\beta_2 = 2,7 \cdot 10^4$)

$C_{\text{Ac}^-} \cdot 10^2, \text{ M}$	$[\text{Ac}^-] \cdot 10^2, \text{ M}$	$[\text{NiAc}^+] \cdot 10^2, \text{ M}$	$i \cdot 10^4, \text{ A/m}^2$	Φ	$\Phi \cdot i \cdot 10^4$
2,5	0,30	2,00	4,00	1,00	0,40
5,0	0,65	3,06	6,55	1,51	0,98
7,5	0,95	3,60	8,00	3,24	2,59
10,0	1,55	4,34	9,13	6,62	6,94
15,0	4,00	4,10	8,20	7,07	5,79
20,0	4,12	3,89	6,50	8,78	5,70
30,0	10,00	2,80	5,46	28,00	15,28
40,0	16,92	1,76	4,73	69,50	32,87

1. Горбунова К. М. Осаждение металлических покрытий химическим восстановлением.— Журн. Всесоюз. хим. о-ва, 1980, 25, № 2, с. 175—188.
2. Кузьминская Г. Е., Кублановская А. И., Кублановский В. С. Комплексообразование в системе никель(II) — ацетат — вода.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 10, с. 941—944.
3. Кублановская А. И., Кузьминская Г. Е., Кублановский В. С. Комплексообразование в системе никель(II)—глицин—вода.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 1, с. 26—29.
4. Кублановский В. С., Кузьминская Г. Е., Кублановская А. И. Кислотность приповерхностного слоя при химическом разложении гипофосфита натрия.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 10, с. 1099—1101.
5. Кублановская А. И., Кузьминская Г. Е., Кублановский В. С. Влияние добавок на рН приэлектродного слоя при химическом разложении гипофосфита и выделении никеля.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 2, с. 107—110.
6. Садаков Г. А., Горбунова К. М. Об электрохимическом механизме химического восстановления металлов.— Электрохимия, 1980, 2, № 16, с. 230—235.
7. Norigiki Ohnake, Hiroaki Matsuda. Polarographic studies on the electrode kinetics of the nickel (II) complexes with glucine and some of its derivatives. Cicine complexes.— J. Electroanal. Chem., 1975, 62, N 1, p. 245—257.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
22 июня 1982 г.

УДК 541.138:541.135.8

МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ АДСОРБЦИИ ИХ КОМПЛЕКСОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Ю. М. Лошкарев, В. Ф. Варгалюк, А. Я. Пикельный

При электроосаждении меди и других металлов широко используются поверхностно-активные органические вещества (ПАВ), образующие комплексы с восстанавливающимися ионами. Некоторые авторы считают, что одной из возможных причин торможения электроосаждения меди является образование комплексов ионов меди с органическими добавками [1—3].

Применяя описанные в [4—6] методы, мы исследовали процессы электровосстановления ионов меди и цинка на ртутном и твердом электродах в присутствии ряда поверхностно-активных лигандов, предложенных в качестве добавок для улучшения структуры катодных отложений. Адсорбционные измерения (определение емкости двойного слоя C или пограничного натяжения ртути γ) показали, что

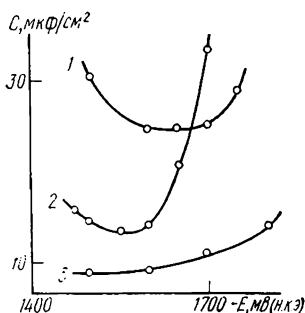


Рис. 1. Зависимость дифференциальной емкости цинкового электрода от потенциала. Состав растворов: 1 — 0,5 М Na_2SO_4 ; 2 — 0,5 М Na_2SO_4 + 3 г/л ПЭПА; 3 — 0,5 М Na_2SO_4 + 3 г/л ПЭПА + 0,001 М ZnSO_4 .

ингибирующее действие всех исследованных ПАВ обусловлено адсорбцией не свободных лигандов, а их комплексов с ионами меди. Изменение C или γ при введении восстанавливающихся ионов в индифферентный электролит с ПАВ свидетельствует о вхождении ионов металла в адсорбционный слой, вероятно, вследствие образования комплексных соединений с добавками [7].

Характерным примером является процесс электроосаждения цинка из щелочного электролита с добавкой полиэтиленполиамина (ПЭПА). При введении ионов Zn^{2+} в щелочной раствор с ПЭПА в достаточно широком интервале потенциалов наблюдалось значительное понижение C , обусловленное адсорбцией комплексов Zn^{2+} с ПЭПА (рис. 1). Вследствие изменения знака заряда при переходе от индивидуального