

УДК 541.13.546.7

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА ПРЕДЕЛЬНЫЕ ТОКИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕДИ

Н. Д. Иванова, В. В. Бондарь, Е. И. Болдырев

При необходимости интенсификации процесса нанесения ряда покрытий в практике гальванотехники часто применяют электролиты, содержащие фторидные добавки:  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{F}^-$ . Указанные электролиты работают при значительно больших плотностях тока по сравнению с другими электролитами [1]. Это обусловлено высокими значениями предельных плотностей тока, которые во фторидных электролитах в 2—4 раза выше, чем в других [2, 3].

Цель данной работы — выяснить влияние природы анионов на процесс массопереноса при электровосстановлении меди из электролитов с разными лигандами —  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

В общем случае перенос вещества в электролите определяется конвективной диффузией и миграцией. Поскольку вязкость и коэффициенты диффузии в электролитах с различными лигандами, взятыми в эквинормальных концентрациях, практически одинаковы, следует полагать, что величины предельных диффузионных токов также одинаковы.

Таблица 1

Зависимость величины предельного тока от природы аниона ( $C_{\text{Cu}^{2+}}=0,016$  моль/л,  $C_{\text{к-ты}}=1$  н.,  $m=200$  об/мин)

Анион	$i_{\text{пред}} \text{ A/cm}^2 \cdot 10^3$	
	в отсутствие индифферентного электролита	в присутствии 1 н. $\text{Na}_2\text{SO}_4$
$\text{F}^-$	1,60	0,70
$\text{SO}_4^{2-}$	1,02	0,68
$\text{PO}_4^{3-}$	1,02	0,62

Таблица 2

Зависимость подвижности  $\text{Cu}^{2+}$  от природы аниона (градиент потенциала 3,8 В/см;  $\tau=0,5$  ч;  $t=20-22^\circ$ ;  $C_{\text{Cu}^{2+}}=0,016$  моль/л;  $C_{\text{к-ты}}=1$  н.)

Анион	Расстояние, см	Подвижность иона, $\text{cm}^2/\text{B} \cdot \text{c} \cdot 10^4$
$\text{F}^-$	1,7	10
$\text{SO}_4^{2-}$	1,2	7
$\text{PO}_4^{3-}$	1,1	6,4

Следовательно, процесс массопереноса в электролитах, содержащих фтор-ион, в значительной мере должен определяться вкладом миграции (при прочих равных условиях). С введением в исследуемые растворы индифферентного электролита (1 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) [4] предельная плотность тока резко снижается в электролите, содержащем фтор-ион, и лишь незначительно снижается в электролитах, содержащих  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  (табл. 1). Наблюдаемые при этом предельные токи в присутствии индифферентного электролита для всех исследованных растворов практически одинаковы и характеризуют величину предельного диффузионного тока.

Эти данные соответствуют результатам, полученным при определении подвижности ионов в электролитах методом электрофореза на бумаге по Кункелю и Тизелиусу [5].

Из полученных данных следует, что катионная форма исследуемого металла во всех электролитах дает одно пятно на электрофореграмме, что позволяет предположить наличие одного комплекса, положительно заряженного, поскольку пятно движется к катоду (табл. 2). Та-

ким образом, природа аниона, практически не оказывая влияния на величину предельного диффузионного тока, в значительной мере определяет миграцию, вклад которой в процесс массопереноса в присутствии фтор-иона существенно выше, чем в других электролитах. Это и определяет высокие предельные плотности тока, характерные для этих электролитов.

1. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами.— М.: Химия, 1979.— 345 с.
2. Гордынский А. В., Иванова Н. Д., Болдырев Е. И. Кинетика процесса электроосаждения меди из фторсодержащего электролита.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 12, с. 1262—1264.
3. Мурашова И. В., Помосов А. В., Юхова Н. Р. Об экспериментальном определении предельной диффузионной плотности тока электроосаждения меди.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1980, 23, № 7, с. 869—871.
4. Дамаскин Б. Б., Петрий С. А. Введение в электрохимическую кинетику.— М.: Высш. школа, 1975.—176 с.
5. Шведова В. П. Электромиграционный метод в физико-химических и радиохимических исследованиях.— М.: Атомиздат, 1971.—288 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
1 февраля 1983 г.

УДК 541.12.017:535.012

## ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА НА МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ БУТИРАТЫ НАТРИЯ, РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Т. А. Мирная, В. Д. Присяжный

Ряд солей низших алкановых кислот при температуре плавления  $T_{пл}$  образуют ионные мезофазы или ионные жидкие кристаллы. Мезофазы характеризуются определенным температурным интервалом существования  $\Delta T = T_{пр} - T_{пл}$ , где  $T_{пр}$  — температура просветления расплава, при которой происходит переход жидкий кристалл — изотропный расплав.

Структура, термодинамические и транспортные свойства индивидуальных щелочных солей низших карбоновых кислот были детально изучены [1, 2]. На основании этих исследований сделано предположение, что основной структурной единицей ионной мезофазы является жидкокристаллический домен, представляющий собой столбчатую последовательность электростатических параллельных слоев катионов и карбоксильных групп, удерживающих вместе легко разупорядочиваемые алкановые цепочки карбоксилат-анионов. Жидкокристаллические свойства смешанных ионных расплавов, содержащих карбоксилат-анион, до сих пор не изучались.

Мы исследовали термическое поведение бинарных систем  $C_3H_7COONa-C_3H_7COORb$  (1) и  $C_3H_7COONa-C_3H_7COOCs$  (2), в которых только бутират натрия является мезоморфным. Соли синтезировали по методике [3], сушили тщательно в вакууме при  $150^\circ$  48 ч, хранили в эксикаторе над  $P_2O_5$ . Все измерения проводили в атмосфере очищенного аргона. Температуру плавления и просветления определяли по кривым нагревания и охлаждения, которые записывали на дериватографе ОД-102 (МОМ, Венгрия). Для идентификации переходов мезофаза — изотропный расплав исследовали пропускание поляризованного света на поляризационном микроскопе «Ампливал» в отраженном свете с фотоэлектрической приставкой и высокотемпературным нагревательным столиком.

Рост  $T_{пр}$  и увеличение  $\Delta T$  по мере замены катиона  $Na^+$  на катионы  $Rb^+$  или  $Cs^+$  отражает рост упорядоченности мезофазы (рисунок). По-