

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РУТЕНИЯ ИЗ СУЛЬФАМАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. В. Городыский, Н. Е. Нечаева, Л. Б. Харьковца

Из платиновых металлов для электрохимических покрытий контактных деталей наиболее широко используется родий. Гальванические осадки рутения имеют близкие к родию физико-химические свойства, а по некоторым параметрам, например твердости, способности противостоять электрической эрозии при работе слаботочных контактов, рутений превосходит родий. Кроме того, содержание рутения в земной коре на два порядка выше содержания родия, а стоимость рутения в несколько раз меньше стоимости родия. Однако в производстве у нас в стране рутениевые покрытия не применяются. Это объясняется недостаточностью сведений об электрохимическом осаждении рутения. Сравнение электролитов с различными лигандами показало, что сульфаматные электролиты позволяют получить ненапряженные катодные осадки хорошего качества [1]. Работы [1—7] не позволяют оценить роль отдельных факторов в протекающих на электроде процессах, таких как состав разряжающихся комплексов, рН электролита, его температура и др. Ранее нами был исследован электролит, исходной солью для приготовления которого являлся хлорид рутения (III) [8]. Введение сульфаминовой кислоты в хлоридный электролит рутенирования приводит к резкому снижению внутренних напряжений электролитических осадков и обеспечивает стабильную работу электролита. На основании спектрофотометрических данных, измерения поляризации и данных ЯМР нами было сделано заключение, что при большом избытке лиганда, при соотношении $C_{Ru(III)} : C_{NH_2SO_3^-} = 1 : 20$, в растворе образуются электроактивные комплексы, содержащие во внутренней сфере один координированный сульфамат-ион [8].

Для изучения катодного процесса применяли стеклянную ячейку емкостью 50 мл с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве рабочего использовали электрод площадью 0,3 см² из родиевой жести. Катодные поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата П-5827-М в потенциодинамическом режиме при скорости съемки 10 мВ/с; электрод сравнения — хлорсеребряный.

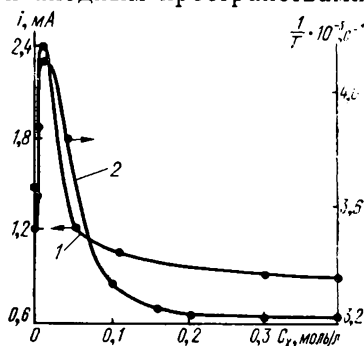


Рис. 1. Зависимости скорости осаждения i при $\varphi = 0,018$ В (1) и скорости спин-решеточной релаксации (2) от концентрации лиганда в электролите. $C_{Ru(IV)} = 0,01$ г·атом/л. рН 0,28.

Состояние комплексных ионов Ru(IV) в растворе определяли на основании данных электрофореза на бумаге, ЯМР и спектров поглощения. Методика эксперимента описана в [8]. Раствор готовили, растворяя RuOHCl₃ в 2н. HCl. Осадок, содержащий нерастворимую форму соли, отфильтровывали. В охлажденном растворе растворяли заданное количество сульфаминовой кислоты.

Изучали две серии растворов с постоянной концентрацией рутения 10⁻² и 10⁻³ г·атом/л и различным содержанием сульфамат-ионов в соотношении $C_{Ru(IV)} : C_{NH_2SO_3^-}$ от 1:0,2 до 1:40. Растворы доводили до одной кислотности (рН 0,28). Постоянную ионную силу поддерживали с помощью 0,5 М NaClO₄.

При введении лиганда (NH₂SO₃⁻) поляризация вначале уменьшается по сравнению с исходным раствором без лиганда, а затем при дальнейшем увеличении концентрации лиганда — увеличивается. По-

этому при постоянном токе зависимость потенциала от концентрации лиганда носит экстремальный характер. На рис. 1 (кривая 1) представлена зависимость тока от концентрации лиганда при потенциале $\varphi = 0,018$ В. Максимальное значение тока наблюдается при соотношении $C_{Ru(IV)} : C_{NH_2SO_3^-} = 1 : 1$. Увеличение скорости электрохимического процесса при введении лиганда, по-видимому, связано с образованием новых комплексных ионов. Подтверждением комплексообразования служит увеличение скорости спин-решеточной релаксации при введении

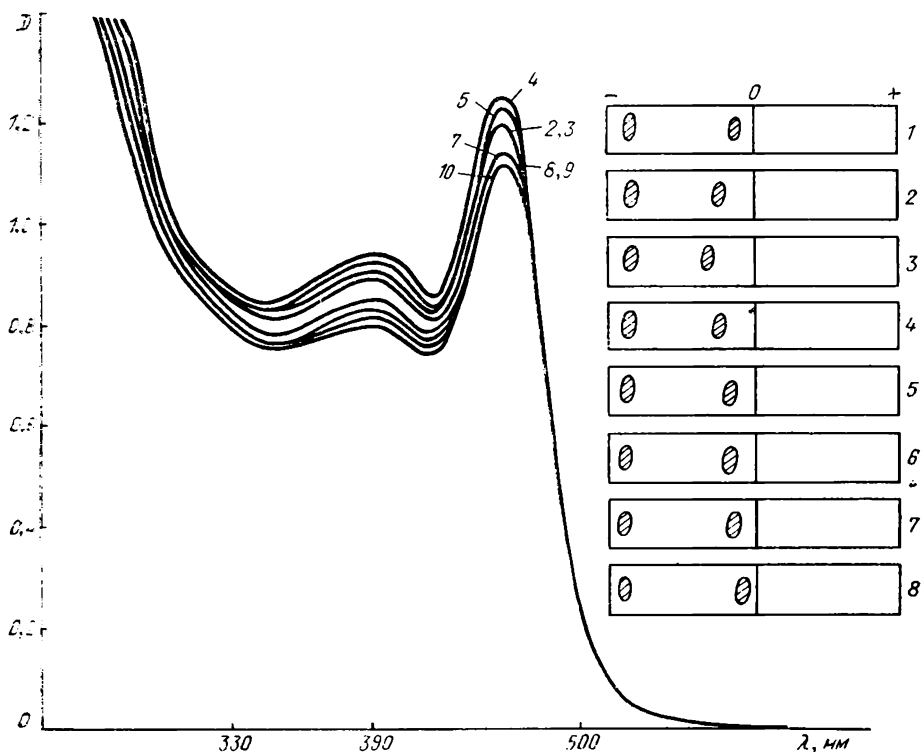


Рис. 2. Спектры поглощения и электрофореграммы растворов Ru (IV) в зависимости от концентрации сульфамат-ионов, моль/л: 1—0; 2—0,001; 3—0,005; 4—0,010; 5—0,05; 6—0,1; 7—0,15; 8—0,20; 9—0,30; 10—0,40. $C_{Ru(IV)} = 0,01$ г·атом/л. pH 0,28. Разбавление 1:5.

лиганда (рис. 1, кривая 2). Уменьшение скорости электрохимического процесса при дальнейшем увеличении содержания лиганда в электролите (рис. 1), так же как уменьшение скорости спин-решеточной релаксации, указывает на образование новых комплексных частиц, состав которых, судя по зависимости $1/T_1$ от концентрации лиганда, остается постоянным при увеличении содержания $NH_2SO_3^-$ от соотношения $C_{Ru^{4+}} : C_{NH_2SO_3^-} = 1 : 10$ до соотношения 1 : 40.

На рис. 2 представлены спектры поглощения и электрофореграммы (э. ф.) растворов с одним содержанием рутения и различным содержанием лиганда. Как видно из рисунка, зависимость оптической плотности раствора от концентрации лиганда носит также экстремальный характер, максимальная оптическая плотность наблюдается при соотношении $C_{Ru(IV)} : C_{NH_2SO_3^-} = 1 : 1$ (кривая 4).

На электрофореграммах этих растворов наблюдается две полосы, движущиеся к отрицательно заряженному электроду (см. рис. 2). Это говорит о том, что как в исходном растворе, так и в растворах, содержащих сульфамат-ионы, существуют два вида положительно заряженных частиц. Судя по интенсивности окраски пятен, концентрация более «быстрых» положительно заряженных частиц невелика, и скорость

миграции их не зависит от концентрации сульфатат-ионов в электролите.

Скорость миграции «медленных» положительно заряженных частиц увеличивается с увеличением концентрации сульфатат-ионов до соотношения $C_{\text{Ru(IV)}} : C_{\text{NH}_2\text{SO}_3^-} = 1 : 1$ (см. рис. 2, э. ф. 3). При более высоких концентрациях лиганда скорость миграции этих частиц снова уменьшается и при соотношении $C_{\text{Ru(IV)}} : C_{\text{NH}_2\text{SO}_3^-} = 1 : 40$ (э. ф. 8) становится равной скорости миграции частиц в исходном рутениевом электролите (э. ф. 1).

Из зависимости $\frac{di}{dC_{\text{Ru(IV)}}}$ следует, то в электролитах с соотношением $C_{\text{Ru(IV)}} : C_{\text{NH}_2\text{SO}_3^-} = 1 : 1$ порядок катодной реакции по рутению равен 1. При введении в электролит сульфатат-ионов до соотношения $C_{\text{Ru(IV)}} : C_{\text{NH}_2\text{SO}_3^-} = 1 : 1$ скорость электрохимического процесса увеличивается, что свидетельствует об образовании электроактивных комплексов, которые разряжаются на катоде. При увеличении концентрации сульфатат-ионов выше соотношения $C_{\text{Ru(IV)}} : C_{\text{NH}_2\text{SO}_3^-} = 1 : 1$ происходит образование новых комплексных форм, то есть уменьшение концентрации электроактивных форм, что приводит к уменьшению скорости электрохимического процесса.

Функция комплексообразования, отражающая эти процессы, названа «закомплексованность по разряжающемуся иону» [2]. Она связывает комплексообразование с электрохимическими параметрами

$$\theta = \frac{C}{[\text{MX}_m]}, \quad (1)$$

где C — общая концентрация ионов металла в электролите; $[\text{MX}_m]$ — концентрация электроактивных частиц; m — координационное число электроактивного комплекса.

Расчет констант устойчивости и определение координационного числа m разряжающегося иона можно провести на основании зависимости $\theta[X]$. Концентрацию можно выразить через константу устойчивости β и концентрацию свободного лиганда $[X]$. Тогда

$$\theta = \frac{\sum_{i=0}^{i=n} \beta_i [X]^i}{\beta_m [X]^m}. \quad (2)$$

Закомплексованность по разряжающемуся иону, поскольку она отражает концентрации реагирующих веществ, может быть введена в уравнение измерения потенциала электрода [9] при $i = \text{const}$:

$$\Delta\phi = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \theta = b \ln \theta, \quad (3)$$

где

$$b = \frac{RT}{\alpha z F}. \quad (4)$$

Анализ соотношения (2) дает кривую с экстремумом. Причем при последовательном умножении всего выражения на $[X]$ — концентрацию свободного лиганда, величина экстремума уменьшается. Если это последовательное умножение провести m раз, то экстремум исчезает. Таким образом, момент исчезновения экстремума дает нам возможность определить координационное число разряжающейся формы.

При умножении на $[X]$ получаем

$$\theta_a = a \frac{1 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \dots}{\beta_m [X]^m}, \quad (5)$$

где a — постоянный множитель, учитывающий неизвестность стандартного состояния. Экстраполяция этой функции на нулевое значение дает величину $\frac{a}{\beta_m}$.

Поскольку концентрация свободного лиганда неизвестна, для определения константы устойчивости и координационного числа электроактивного комплекса мы воспользовались приемом, предложенным в работе [9]. Были проведены две серии измерений при различной аналитической концентрации металла и получены две кривые функции

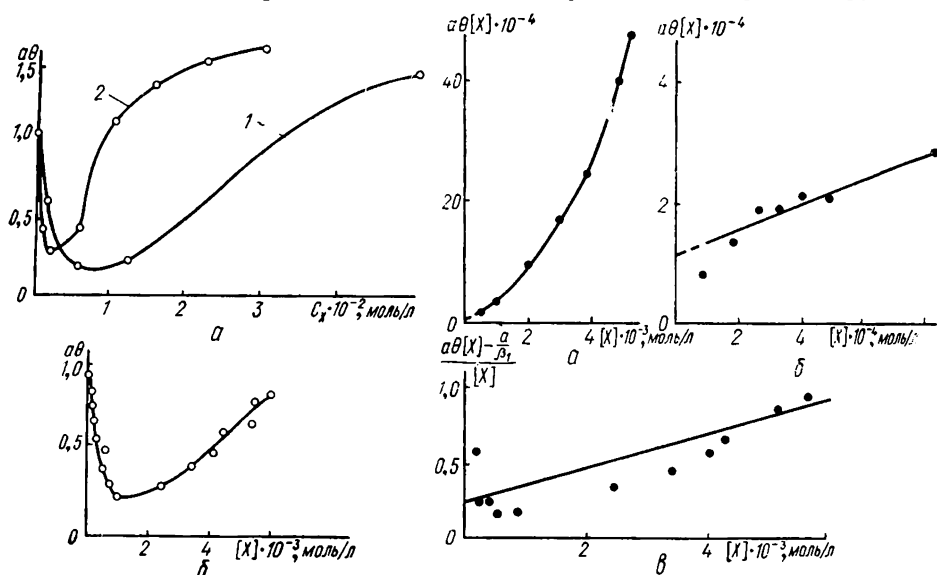


Рис. 3. Зависимость $a\theta$ от общей концентрации лиганда в электролите (а) и концентрации свободного лиганда (б): 1 — $C_{Ru(IV)} = 0,01$ г·атом/л; 2 — $C_{Ru(IV)} = 0,001$ г·атом/л.

Рис. 4. Зависимость $a\theta [X]$ (а, б) и $\frac{a\theta [X] - \frac{a}{\beta_1}}{[X]}$ (в) от концентрации свободного лиганда в электролите.

закомплексованности в зависимости от аналитической концентрации лиганда. Если на этих кривых выбрать точки с одинаковыми значениями θ , то можно составить систему уравнений:

$$C'_X = [X] + C_{1z}; \quad (6)$$

$$C''_X = [X] + C_{2z}, \quad (7)$$

где

$$z = \frac{\sum_{i=1}^n i\beta_i [X]^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i [X]^i}. \quad (8)$$

В результате решения системы уравнений получаем

$$[X] = \frac{C_{M_1} C_{X_2} - C_{M_2} C_{X_1}}{C_{M_1} - C_{M_2}}. \quad (9)$$

На основании этого уравнения рассчитываем концентрацию свободного лиганда, и для функции закомплексованности получаем одну кривую, которая без приближения дает зависимость закомплексованности от концентрации лиганда.

Коэффициент b был рассчитан на основании зависимости $\lg i - \varphi$. Он равен 30 мВ.

Зависимость $a\theta$ от $C_{\text{NH}_2\text{SO}_3^-}$ для двух концентраций рутения представлена на рис. 3, а. На основании кривых при постоянном $a\theta$ найдена концентрация свободного лиганда по формуле (9). Далее построена зависимость $a\theta$ от концентрации свободного лиганда, которая представлена на рис. 3, б. Затем найдено произведение $a\theta[X]$ и построена зависимость $a\theta[X]$ от концентрации свободного лиганда (рис. 4, а). Экстраполяцией полученной прямой (рис. 4) находим $a/\beta_1 = 1,2 \cdot 10^{-4}$.

Как видно из рис. 4, а, б, экстремум исчезает при $m=1$, то есть электроактивный комплекс имеет координационное число 1. Затем по-

строена зависимость функции $\frac{a}{[X]}$ от концентрации свободного лиганда (рис. 4, в). Экстраполяцией прямой найдено $a = 0,16$. С учетом этих данных рассчитаны константы устойчивости β_1 и β_2 : $\beta_1 = 1,33 \cdot 10^3$; $\beta_2 = 6,34 \cdot 10^4$.

Таким образом, наблюдающаяся экстремальная зависимость $\theta[X]$ указывает на то, что имеет место разряд координационного соединения

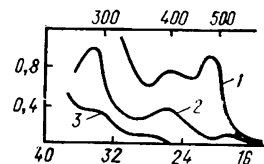
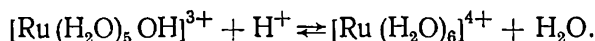
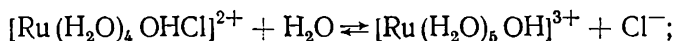


Рис. 5. Зависимость спектров поглощения от времени восстановления раствора рутения (IV) τ , мин.: 1—0; 2—120; 3—240. $C_{\text{Ru(IV)}} = 0,001$ г·атом/л; $C_{\text{NH}_2\text{SO}_3^-} = 0,001$ моль/л.

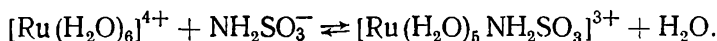
рутения с сульфат-ионами. Электроактивные формы комплекса образуются при соотношении $C_{\text{Ru(IV)}} : C_{\text{NH}_2\text{SO}_3^-} = 1 : 1$. При более высоких концентрациях сульфат-ионов, как показывают спектрофотометрические исследования и данные ЯМР, происходит дальнейшее закомплексовывание электроактивных форм: образуются новые комплексные частицы с соотношением $C_{\text{Ru(IV)}} : C_{\text{NH}_2\text{SO}_3^-} = 1 : 2$. При дальнейшем увеличении концентрации лиганда в электролите состав комплексных частиц не изменяется.

Электрофоретические исследования сульфатно-хлоридных растворов рутения (IV) показали, что в растворах существуют два вида положительно заряженных частиц с различной скоростью миграции в электрическом поле.

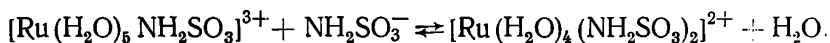
На основании этих экспериментальных данных можно сделать следующее заключение о протекающих в электролите реакциях. Исходная соль (гидрохлорид рутения (IV)), по-видимому, вначале подвергается реакции аквализа, причем в кислом электролите (2н. HCl) образуется аквакомплекс:



При введении в электролит NH_2SO_3^- при соотношении $C_{\text{Ru(IV)}} : C_{\text{NH}_2\text{SO}_3^-} = 1 : 1$ образуется электроактивный комплекс:



При дальнейшем добавлении NH_2SO_3^- образуется комплекс, в состав которого входят два NH_2SO_3^- -иона:



Как следует из вольт-амперных кривых, восстановление рутения на катоде происходит ступенчато. Образование в процессе восстановления соединений рутения с различной степенью окисления подтверждается

спектрофотометрическими данными (рис. 5). На первой стадии восстановления, по-видимому, образуется биядерное соединение со средней степенью окисления $3,5^+$, в котором рутений одновременно находится в трех- и четырехвалентном состоянии $Cl_3Ru^{4+}-OH-Ru^{3+}Cl_3$ [10]. Этому соединению соответствует полоса поглощения при 505 нм (см. рис. 5, кривая 2). На второй стадии биядерное соединение восстанавливается до рутения (III) — полоса поглощения при 312 нм (кривая 3). На третьей стадии могут одновременно идти три процесса: восстановление рутения (III) до рутения (II) — полоса поглощения при 280 нм (кривая 3), рутения (II) до металла и выделение водорода.

1. Ротинян А. И., Вячеславов П. М., Шмелева Н. М. К вопросу о получении рутениевых покрытий.— Журн. прикл. химии, 1972, 65, № 8, с. 1728—1733.
2. Hydes C. Electrodeposited ruthenium as electrical contact material. A review of its properties and economic advantages.— Platinum Metals Rev., 1980, 24, N 2, p. 50—55.
3. Branik M., Kummer F. Moderne electrolyte für die galvanische abscheidung von ruthenium.— Chem.— Ing.— Tech., 1978, 50, N 4, S. 296—298.
4. Palumbo T. A. Evaluation of an improved ruthenium plating process.— Plat. and Surface Finish., 1979, 8, p. 12—13.
5. Ried F. H. Precious metall plating.— Metall Finish., 1969, 12, p. 114—120.
6. Шлугер М. А., Белов С. Ф., Козлов В. А. Катодный процесс при электроосаждении рутения.— Журн. прикл. химии, 1976, 49, № 12, с. 2728—2729.
7. Пат. 49-7780 (Япония). Электролит для электроосаждения рутения / Ирокова Хириси, Исцитати Поссио.— Оpubл. 22.02.74.
8. Нечаева Н. Е., Харьковская Л. Б. Влияние сульфат-ионов на кинетику электроосаждения рутения из сульфатно-хлоридных электролитов рутенирования.— В кн.: Кинетика и электродные процессы в водных растворах.— Киев: Наук. думка, 1983, с. 12—14.
9. Gorodysky A. V., Delimarsky J. K., Kublanovsky V. S. Complex formation.— In: International society of electrochemistry, 25-th meeting, extended abstracts, Brighton, England, 1974, p. 116—118.
10. Пшеницын Н. К., Езерская Н. А. Полярографическое изучение восстановления и окисления хлоридов Ru (IV) на Pt-электроде.— Журн. неорган. химии, 1960, 5, № 9, с. 1068—1075.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 22.12.82

УДК 541.138

ИНГИБИРОВАНИЕ РАЗРЯДА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ АЛИФАТИЧЕСКИМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

М. А. Лошкарев, И. П. Кудина, Л. В. Чайка

Изучению влияния поверхностно-активных органических соединений (ПАОВ) на скорость электродных процессов, а также на стадию кристаллизации при образовании новой фазы посвящено большое число работ [1—3]. Все исследования проводили в основном с электрохимически инактивными веществами, влияние которых определялось созданием дополнительного энергетического барьера при их адсорбции на электроде. В гальванотехнике в качестве регуляторов роста катодных отложений металлов и блескообразователей нашли применение ПАОВ, способные восстанавливаться на электродах при потенциалах, близких к необратимым потенциалам восстановления металлов [4, 5]. При этом продукты восстановления также обладают адсорбционной активностью, в связи с чем и возникла необходимость исследовать ингибиторные свойства подобных добавок.

В качестве объекта был выбран класс алифатических и ароматических альдегидов, механизм электрохимического восстановления которых изучен довольно подробно [6—8]. В большинстве случаев реализуются