

interfacial phenomena and their technological applications» (sept. 2005) [Текст] / edited by R. Leboda, Yu. Tarasevich, E. Aksenenko. - Sandomierz (Poland) : Zaklad Poligrafi UMCS, 2005 – P. 49-53

10. The process of hydrocarbon cracking to gasoline and olefins by aerosol nanocatalysis technology : abstracts of VIII Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications» (sept. 2004) [Текст] / edited by R. Leboda, Yu. Tarasevich, E. Aksenenko. - Odessa, 2004. - P. 83-87.

УДК 621.35

# БУФЕРНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ $Ni(NH_3)_n^{2+}$ , В ПРИСУТСТВИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ЛИГАНДА

*Наведено результати визначення буферної ємності розчинів, що містять аміачні комплекси нікелю і додаткові ліганди, які використовуються в електролітах нікелювання. Показано, що введення пірофосфат-іонів, цитрат-іонів і гліцина збільшує буферну ємність аміакатних розчинів*

*Ключеві слова: буферна ємність, аміачні комплекси, пірофосфат, цитрат, гліцин, нікель*

*Приведены результаты определения буферной емкости растворов, содержащих аммиачные комплексы никеля и дополнительные лиганды, используемые в электролитах никелирования. Показано, что введение пирофосфат-ионов, цитрат-ионов и глицина увеличивает буферную емкость аммиакатных растворов*

*Ключевые слова: буферная емкость, аммиачные комплексы, пирофосфат, цитрат, глицин, никель*

**Д. В. Северин\***

E-mail: dasha\_tex@mail.ru

**О. В. Назаренко\***

E-mail: trubnikova@kpi.kharkov.ua

**А. А. Майзелис**

Стажер-преподаватель\*

E-mail: a.maizelis@gmail.com

**В. М. Артеменко**

Кандидат технических наук, доцент\*

E-mail: trubnikova@kpi.kharkov.ua

**Л. В. Трубникова**

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник\*

E-mail: trubnikova@kpi.kharkov.ua

\*Кафедра технической электрохимии

Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

## 1. Введение

В процессе эксплуатации электролитов гальванических линий для нанесения покрытий вследствие возможного выделения водорода на катоде, кислорода на аноде, а также корректирования электролитов наблюдается изменение их кислотности. Значение pH электролита определяет его эксплуатационные свойства, а также качество получаемых покрытий. Эти свойства зависят как от pH в объеме электролита, так и от значений pH приэлектродных слоев [1, 2]. Способность электролита поддерживать значение pH постоянным зависит от состава и определяется его буферной емкостью.

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Известно, что низкие буферные свойства электролитов на основе простых гидратированных ионов никеля не обеспечивают требуемое качество покрытий. Поэтому в электролиты добавляют вещества, повы-

шающие их буферную емкость. Известно также и то, что многие электролиты на основе комплексных солей металлов имеют более высокие буферные свойства. К таким электролитам, предназначенным для осаждения никеля или его сплавов, относятся, например, пирофосфатные, цитратные, глицинатные, а также полилигандные электролиты на их основе [3-5]. Учитывая тот факт, что ионы аммония повышают эффективность электроосаждения никеля [6], а также то, что гидроксид аммония в сочетании с его солью образует классическую буферную систему, представляет интерес оценка взаимного влияния аммиака и дополнительного лиганда на буферные свойства полилигандных электролитов.

## 3. Цель и задачи исследования

Цель работы – оценить влияние дополнительных лигандов, используемых в электролитах для осаждения покрытий никелем и его сплавами, на буферную емкость растворов, содержащих аммиачные комплексы никеля.

#### 4. Методика эксперимента

Буферную емкость растворов, содержащих только лиганды (далее растворы фонов), и растворов, содержащих комплексы никеля, определяли с использованием рН-метра рН-150 методом потенциометрического титрования раствора объемом 25 мл в ячейке, снабженной магнитной мешалкой, с применением в качестве титрантов растворов сульфатной кислоты концентрацией 1 моль-экв/дм<sup>3</sup> и 4 моль-экв/дм<sup>3</sup>. Буферную емкость  $\beta$ , моль/дм<sup>3</sup>, рассчитывали по формуле:

$$\beta = \frac{C \cdot V}{V_p \cdot \Delta pH}$$

где  $C$  и  $V$  – концентрация и объем сульфатной кислоты, моль/дм<sup>3</sup> и см<sup>3</sup>, соответственно;  $V_p$  – объем раствора, см<sup>3</sup>;  $\Delta pH$  – изменение кислотности раствора.

#### 5. Результаты исследований

При титровании пирофосфатно-аммиачного раствора фона раствором сульфатной кислоты концентрацией 1 моль-экв/ дм<sup>3</sup> выявлено повышение буферной емкости при увеличении содержания аммиака (рис. 1 а, кр. 1) и существенное снижение буферной емкости при разбавлении раствора (рис. 1 а, кр. 3). Поскольку при титровании кислотой концентрацией 1 моль-экв/дм<sup>3</sup> происходило приблизительно же нежелательное разбавление раствора, дальнейшие опыты производили с кислотой концентрацией 4 моль-экв/дм<sup>3</sup>. При введении в аммиачный раствор 3-х замещенного цитрата натрия (Cit<sup>3-</sup>) зависимость буферной емкости от рН практически не изменилась (рис. 1 б). Введение пирофосфата калия привело незначительному увеличению буферной емкости, а глицина (Gly) – к более существенному. Это обусловлено, по-видимому, тем, что глицин, который может существовать в виде катиона, аниона или цвиттер-иона [7], сам образует эффективную буферную систему.

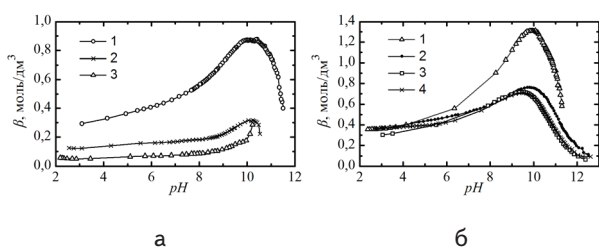


Рис. 1. Зависимости буферной емкости от рН растворов, содержащих: 1а – 0,3 М P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> + 3,2 М NH<sub>3</sub>; 2а – 0,3 М P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> + 1,2 М NH<sub>3</sub>; 3а – 0,1 М P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> + 0,4 М NH<sub>3</sub>; 1б – 2,8 М NH<sub>3</sub> + 0,4 М Gly; 2б – 2,8 М NH<sub>3</sub> + 0,4 М P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>; 3б – 2,8 М NH<sub>3</sub> + 0,4 М Cit<sup>3-</sup>; 4б – 2,8 М NH<sub>3</sub>

Образование аммиачных комплексов никеля при его введении в раствор аммиака изменяет равновесие в растворе: буферная емкость раствора в щелочной среде снижается, а в нейтральной и кислой – повышается, ее максимум смещается в сторону меньших значений рН (рис. 2 а). Образование комплексов никеля в полилигандных системах (рис. 2 б) сопровождается увеличением буферной емкости, по сравнению с аммиачным раствором: в

аммиачно- пирофосфатном растворе в щелочной среде, в аммиачно- цитратном – во всей области титрования. Введение в аммиачный раствор глицина снижает величину рН начала титрования и значительно увеличивает его буферную емкость в щелочной среде.

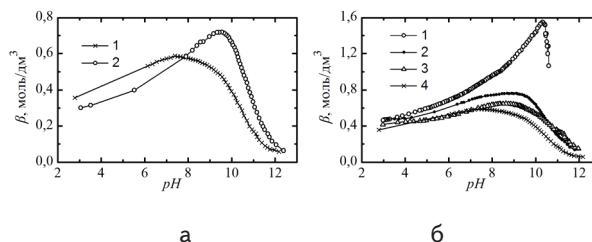


Рис. 2. Буферная емкость 2,8 М NH<sub>3</sub> раствора (2а) при добавлении 0,4 М Ni<sup>2+</sup> (1а) и (0,4 М Ni<sup>2+</sup>+ 2,8 М NH<sub>3</sub>) раствора (4б) при добавлении лигандов: 1б – 0,4 М Gly; 2б – 0,4 М Cit<sup>3-</sup>; 3б – 0,4 М P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>

При замене в аммиачном растворе половины аммиака солью аммония (рис. 3 а, кр. 1 и 3), он становится классическим аммиачным буферным раствором. В меньшей степени, но повышается и буферная емкость в присутствии ионов никеля (рис. 3 а, кр. 2 и 4). Положительное влияние аммиачной буферной смеси наблюдается и в полилигандном аммиачно-пирофосфатном растворе (рис. 3 б). В случае более концентрированного и по пирофосфату, и по аммиачному буферу электролита для осаждения никель-медных покрытий [6] буферная емкость повышается до значения в максимуме, равного 1,48 (кр. 1). Высокая буферная емкость электролита является одним из условий стабильной работы электролита и получения качественных компактных покрытий [8-10].

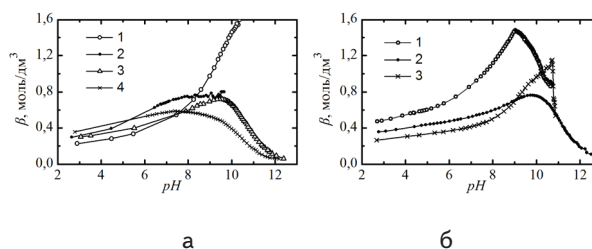


Рис. 3. Буферная емкость электролита для осаждения никель-медных покрытий (1б) и растворов, содержащих: 1а – 1,4 М NH<sub>3</sub> + 0,7 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2а – 1,4 М NH<sub>3</sub> + 0,7 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,4 М Ni<sup>2+</sup>; 3а – 2,8 М NH<sub>3</sub>; 4а – 2,8 М NH<sub>3</sub> + 0,4 М Ni<sup>2+</sup>; 2б – 0,4 М P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> + 2,8 М NH<sub>3</sub>; 3б – 0,4 М P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> + 1,4 М NH<sub>3</sub> + 0,7 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 6. Выводы

Буферная емкость электролита, содержащего аммиачные комплексы никеля, увеличивается при введении дополнительных лигандов, как за счет вклада их буферных свойств, так и за счет частичного вытеснения координированных молекул аммиака из аммиачных комплексов никеля и их участия в буферировании раствора. Результаты исследований могут быть использованы при оптимизации составов электролитов для осаждения гальванических покрытий никелем и его сплавами.

## Литература

1. Cesiulis, H. Increase in Rate of Electrodeposition and in Ni(II) Concentration in the Bath as a Way to Control Grain Size of Amorphous Nanocrystalline Ni-W Alloys [Текст] / H. Cesiulis, A. Baltutiene, M. Donten, M. L. Donten, Z. Stojek // J. Solid State Electrochem. - 2002 - Vol. 6(4). - P. 237 - 244
2. Chovancek, M. Development of a fully buffered molybdate electrolyte for capillary electrophoresis with indirect detection and its use for analysis of anions in Bayer liquor [Текст] / M. Chovancek, P. Choo, M. Macka // Electrophoresis. - 2004. - Vol. 25(3). - P. 437-443
3. Poznyak, S. K. Electroplating of Iron Films: Microstructural Effects of Alkaline Baths [Текст] / S. K. Poznyak, V. V. Kharton, J. R. Frade, M.G.S. Ferreira // Mat. Sci. Forum. - 2006. - Vol. 514 - 516. - P. 88-92
4. Cesiulis, H. Electrolyte Considerations of Electrodeposited Ni-W Alloys for Microdevice Fabrication [Текст] / H. Cesiulis, E. J. Podlaha-Murphy // Mat. Sci. - 2003. - Vol. 9(4). - P. 329-333
5. Зуен, Ву Тхи. Кинетика электроосаждения никеля из растворов различного анионного состава [Текст] / Ву Тхи Зуен, О. В. Долгих, Н. В. Соцкая, Е. А. Котлярова // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2009. - Т. 11(1). - С. 37-46
6. Majzelis, A.A. The effect of architecture of the Cu/(Ni-Cu) multilayer coatings on their microhardness [Текст] / A.A. Majzelis, B.I. Bairachniy, L.V. Trubnikova, B.A. Savitsky // Functional Materials. - 2012. - Vol. 19(2). - P. 238 - 244
7. Kiss, T. Critical survey of stability constants of complexes of glycine [Текст] / Kiss T., Sóvágó I., Gergely A. // Pure & Applied Chemistry. - 1991. - Vol. 63(4). - P. 597-638
8. Maizelis, A.A. The influence of multilayered copper-nikel coatings formation circumstances on the corrosion resistance and mechanical properties [Текст] / L.V. Trubnikova, B.I. Bayrachny, A.A. Maizelis // Electrochemical Technologies and Materials for 21<sup>st</sup> century: 9<sup>th</sup> International Frumkin Symposium, 24 - 29 oct. 2010. : abstracts. - Moscow, 2010. - P. 172
9. Майзеліс, А.А. Влияние архитектуры мультислойных покрытий Cu/(Ni-Cu) на их пористость [Текст] / А.А. Майзеліс, Б.И. Байрачний, Л.В. Трубникова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2012. - № 2/5 (56). - С. 4-6
10. Майзеліс, А.А. Равномерность мультислойных Cu/(Ni-Cu) покрытий по толщине [Текст] / А.А. Майзеліс, Б.И. Байрачний, Л.В. Трубникова, В.Н. Иващенко, В.М. Сорочинский // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2012. - № 4/5 (58). - С. 21-24.

*Досліджено кінетику амідуювання лляної олії діетилентріаміном при температурах 413 К – 453 К та різних мольних співвідношеннях. Показано, що при цьому утворюється багатокомпонентна суміш, до складу якої входять поверхнево-активні речовини: моноацилгліцерини та діацилгліцерини. За експериментальними даними побудовано кінетичні залежності утворення та витрачання компонентів реакційної маси. Розраховано константи швидкості реакції амідуювання триацилгліцеринів лляної олії*

*Ключові слова: діацилгліцерини, моноацилгліцерини, поверхнево-активні речовини, амідуювання, лляна олія, константи швидкості реакції*

*Исследована кинетика амидирования льняного масла диэтилен триамином при температурах 413 К – 453 К и разных мольных отношениях. Показано, что при этом образуется многокомпонентная смесь, в состав которой входят поверхностно-активные моноацилглицерины и диацилглицерины. По экспериментальным данным построены кинетические зависимости образования и расходования компонентов реакционной массы. Рассчитаны константы скорости реакции амидирования триацилглицеринов льняного масла*

*Ключевые слова: диацилглицерины, моноацилглицерины, поверхностно-активные вещества, амидирование, льняное масло, константы скорости реакции*

УДК 664.3:547

## ОТРИМАННЯ ПОВЕРХНЕВО- АКТИВНИХ МОНО- ТА ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ АМІДУВАННЯМ ЛЛЯНОЇ ОЛІЇ

А. П. Мельник

Доктор технічних наук, професор\*

С. Г. Малік

Аспірант\*

e-mail: malik\_sg@ukr.net

С. О. Крамарев

Викладач-стажист\*

Т. В. Матвєєва

Кандидат технічних наук, доцент\*

В. Ю. Папченко

Кандидат технічних наук\*

\*Кафедра технології жирів

та продуктів бродіння

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків