

УДК 541.135

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ НИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ПРИСУТСТВИИ ЛИГАНДОВ

© 2001 А.А.Правда, А.П.Радченкова, С.В.Пшеничная, В.И.Ларин

Рассчитан ионный равновесный состав нитратного электролита меднения в присутствии Трилона Б и лимонной кислоты при различных значениях рН. Высказано предположение о том, что электровосстановление меди (II) в данном электролите происходит из Cu^{2+} с соосаждением смешанных протонированных комплексов.

Несмотря на большое число работ, посвященных процессам кадмирования, свинцевания [1,2] и меднения [3] из нитратного электролита, закономерности выделения металлов из него изучены еще недостаточно.

Традиционно нитратный электролит меднения (НЭМ) без добавок считается некомплексным, однако спектрофотометрическим методом доказано существование внешнесферных комплексов меди с нитрат-ионами $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3^+$, а также внешнесферных комплексов типа $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_2^+$ и бидентантных внутрисферных типа $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{NO}_2)_3]^+$ с нитрит-ионами [4]. Если учесть тот факт, что для подавления параллельно протекающей реакции восстановления ионов NO_3^- в НЭМ вводятся комплексанты, то становится очевидным, что состав его весьма сложен. Он характеризуется наличием ряда комплексов и протонированных форм вводимых лигандов, относительная концентрация которых зависит как от содержания основных компонентов, так и от рН электролита. Очевидно, все вышесказанное объясняет малоизученность механизма восстановления меди в НЭМ.

Ранее было обнаружено [5], что в зависимости от вводимой в НЭМ добавки и исходного значения рН электролита можно получать различные по структуре и физико-химическим свойствам медные покрытия. Эксперименты по изучению качественного состава этих покрытий методом радиоактивных индикаторов [6] показали, что в них имеются включения комплексантов. Была установлена также возможность экстракционного извлечения комплексов меди из электролитических осадков в водную фазу [7], что является косвенным подтверждением концепции о непосредственном участии комплексов в катодном процессе. Таким образом, появилась необходимость расчетного обоснования результатов проведенных исследований, что явилось целью данной статьи.

В настоящей работе рассчитан ионный состав НЭМ, в котором в качестве лигандов выступали Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) и лимонная кислота. На основании результатов расчета высказаны предположения о механизме электроосаждения меди из данного электролита.

Исходя из законов действующих масс [8], сохранения вещества и электронейтральности раствора, рассчитаны равновесные концентрации всех химических форм в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{добавка}$. * Как видно из таблицы 1, концентрации высокопротонированных форм лигандов в НЭМ на несколько порядков больше, чем менее протонированных. Это объясняется высокой кислотностью электролита. Концентрации протонированных (более протонированных) комплексов меди также на 2-3 порядка выше, чем концентрации непротонированных (менее протонированных) комплексов. В связи с тем, что концентрация лигандов в 10-40 раз меньше, чем концентрация нитрата меди, медь (II) в растворе находится, преимущественно, в незакомплексованном виде. Преобладающей формой нахождения меди (II) в растворе являются ионы Cu^{2+} (табл.1). Следовательно, можно предположить, что электровосстановление меди в НЭМ идет из гидратированных ионов Cu^{2+} .

* Авторы выражают глубокую благодарность д.х.н. проф. А.А.Бугаевскому за помощь в проведении расчетов.

Таблица 1. Состав нитратного электролита меднения в объеме раствора в зависимости от концентрации лиганда и исходного рН раствора при общей концентрации меди 0.125 моль/ л.

Частица	Лиганд, концентрация, моль/ л, значение рН		Частица	Лиганд, концентрация, моль/ л, значение рН					
	Трилон Б			C ₆ H ₈ O ₇					
	0.005 рН=0.9	0.005 рН=1.5		0.003 рН=0.9	0.013 рН=0.9	0.003 рН=1.5	0.013 рН=1.5	0.003 рН=1.7	0.013 рН=1.7
Cu ²⁺	1.24·10 ⁻¹	1.20·10 ⁻¹	Cu ²⁺	1.24·10 ⁻¹	1.23·10 ⁻¹	1.23·10 ⁻¹	1.19·10 ⁻¹	1.23·10 ⁻¹	1.17·10 ⁻¹
L ⁴⁻	1.00·10 ⁻²²	2.89·10 ⁻²¹	L ³⁻	2.09·10 ⁻¹⁴	8.93·10 ⁻¹⁴	5.81·10 ⁻¹²	1.82·10 ⁻¹¹	5.38·10 ⁻¹¹	9.49·10 ⁻¹¹
HL ³⁻	4.17·10 ⁻¹³	1.76·10 ⁻¹²	HL ²⁻	2.56·10 ⁻⁹	1.10·10 ⁻⁸	8.97·10 ⁻⁸	3.22·10 ⁻⁷	3.24·10 ⁻⁷	8.58·10 ⁻⁷
H ₂ L ²⁻	1.44·10 ⁻⁷	8.95·10 ⁻⁸	H ₂ L ⁻	1.43·10 ⁻⁵	6.19·10 ⁻⁵	6.34·10 ⁻⁵	2.61·10 ⁻⁴	8.91·10 ⁻⁵	3.54·10 ⁻⁴
H ₃ L ⁻	1.58·10 ⁻⁵	1.44·10 ⁻⁶	H ₃ L	2.66·10 ⁻³	1.15·10 ⁻²	1.48·10 ⁻³	6.98·10 ⁻³	8.12·10 ⁻⁴	4.84·10 ⁻³
H ₄ L	3.79·10 ⁻⁴	5.04·10 ⁻⁶	CuHL	8.39·10 ⁻⁷	3.58·10 ⁻⁶	2.92·10 ⁻⁵	1.01·10 ⁻⁴	1.05·10 ⁻⁴	2.64·10 ⁻⁴
H ₅ L ⁺	2.87·10 ⁻³	5.59·10 ⁻⁶	CuH ₂ L ⁺	3.25·10 ⁻⁴	1.39·10 ⁻³	1.43·10 ⁻³	5.66·10 ⁻³	1.99·10 ⁻³	7.55·10 ⁻³
H ₆ L ²⁺	5.47·10 ⁻⁴	1.56·10 ⁻⁷	CuL ₂ ⁴⁻	6.83·10 ⁻²¹	1.24·10 ⁻¹⁹	5.25·10 ⁻¹⁶	4.98·10 ⁻¹⁵	4.48·10 ⁻¹⁴	1.33·10 ⁻¹³
CuL ²⁻	4.93·10 ⁻⁶	1.38·10 ⁻⁴	Cu ₂ L ₂ ²⁻	1.07·10 ⁻¹⁶	1.93·10 ⁻¹⁵	8.16·10 ⁻¹²	7.48·10 ⁻¹¹	6.93·10 ⁻¹⁰	1.96·10 ⁻⁹
CuHL ⁻	1.18·10 ⁻³	4.85·10 ⁻³	–	–	–	–	–	–	–

Поскольку исследования катодных осадков меди показали наличие включений комплексов [6], становится очевидным их участие в катодном процессе.

Кроме этого, нужно учитывать, что в НЭМ, содержащем исследуемые лиганды, параллельно с восстановлением меди протекает реакция восстановления нитрат-ионов, т.к. $ВТ_{\text{к}}\text{Cu} < 100\%$. При этом в растворе образуются NO_2^- и NH_4^+ - ионы [6], а при появлении NH_4^+ - ионов в комплексообразование вовлекаются молекулы аммиака. Аммиак относится к лигандам слабого поля. В связи с этим, он не будет вытеснять другие группы из координационной сферы комплексообразователя. Тем самым возникают условия для образования смешанных комплексов с одновременным вовлечением в координационную сферу всех групп [9].

Наличие смешанных комплексов подтверждено экспериментально двумя методами. Методом жидкостной экстракции при получасовой выдержке образцов в кипящей дистиллированной воде было установлено, что из осажденной в присутствии лигандов меди, кроме CuL_n^{z-2} , экстрагируются и NH_4^+ - ионы, даже в значительно больших количествах, чем из осадков, выделенных из НЭМ, не содержащего добавок [7]. Следует отметить тот факт, что ощутимые количества NH_4^+ - ионов экстрагируются из блестящих осадков, а в матовых их либо нет, либо присутствуют следовые количества. Нитрат- и нитрит- ионы отсутствуют как в матовых, так и в блестящих покрытиях.

Изучение качественного состава медных покрытий методом вторичной ионной масс-спектрометрии показало наличие пиков NH_2^+ и NH_3^+ в масс-спектре покрытия, полученного из НЭМ с Трилоном Б [10]

Так как исследуемый электролит является относительно концентрированным раствором (0.125 моль/ л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), то скорость осаждения меди в нем довольно высока. А поскольку с повышением скорости образования осадка возрастает величина окклюзии [11], то становится вполне вероятным включение несоразмерно больших частиц в металл. Возможно, их модифицирующее действие объясняется тем, что внедряющиеся частицы заполняют дефекты решетки и способствуют улучшению структуры осадков.

Таким образом, расчетные и экспериментальные данные позволяют высказать предположение о том, что электровосстановление меди в нитратном электролите, содержащем лиганды, идет из ионов Cu^{2+} с соосаждением смешанных протонированных комплексов.

Литература

1. Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Радченкова А.П. Тез. докл. Всесоюзной конференции по электрохимии. Тбилиси. 1969. С.211-212.
2. Грицан Д.Н., Ларин В.И., Пенцова Г.В., Шатровский Г.Л. Исследования в области электродных процессов и электроосаждения металлов. Кадмий. Харьков: «Вища школа». 1974. 144 с.
3. Мотронюк Т.И., Копанецкая Т.Л., Донченко М.И., Антропов Л.И. ЖПХ. 1988. Т.61. №3. С.503-507.
4. Донченко М.И., Барсуков В.З., Мотронюк Т.И. Гальванотехника и обработка поверхности. 2001. Т.Х. №2. С.16-21.
5. Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Радченкова А.П., Красноперова А.П., Правда А.А., Клепикова Л.П. Вестник Харьковского университета. Химия. 1985. №275. С.45-50.
6. Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Радченкова А.П., Правда А.А. Докл. АН УССР. Сер.Б. 1987. №7. С.49-52.
7. Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Радченкова А.П., Правда А.А. ЖПХ. 1989. №1. С.33-37.
8. Smith R.M., Martell A.E. Critical Stability Constants. N.Y: Plenum Press, 1976. 256 p.
9. Орехова В.В., Андрющенко Ф.К. Полилигандные электролиты в гальваностегии. Харьков: «Вища школа», 1979. 144 с.
10. Правда А.А., Радченкова А.П., Гамаюнова Л.А., Ларин В.И. Вестник Харьковского университета. Химия. 1998. №2. С.108-111.
11. Лайтинен Г.А. Химический анализ. М.: Химия, 1966. 656 с.

Поступила в редакцию 19 сентября 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). A.A.Pravda, A.P.Radchenkova, S.V.Pshenichnaya, V.I.Larin. Copper electrodeposition from a nitrate electrolyte in a presence of ligands.

The ionic equilibrium composition of the nitrate Cu-coating electrolyte solution was calculated for the cases of presence of Trilon B and Citric acid at various pH. The electroreduction of copper (II) from this electrolytic solution is accompanied by the co-precipitation of mixed protonated complexes.