

лиза никеля и серебра наряду с контактным осаждением [12] (рН начала осаждения гидроксидов никеля и серебра при комнатной температуре из 10^{-2} моль/л растворов составляет соответственно 7,7 и 8,2). В результате гидролиза ионов Ni(II) и Ag(I) , по данным рентгенографического исследования, образуются нерастворимые гидроксосоединения никеля $(\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4)$ и Ag_2O , который формируется из неустойчивого гидроксида серебра (I). Повышение рН приповерхностного слоя никелевого волокна в процессе контактного осаждения возможно также за счет протекания реакции восстановления воды, которая термодинамически возможна при $\text{pH} < 3$, а также за счет окисления поверхности никелевого микроволокна кислородом воздуха. В связи со сказанным выше осаждение серебра на волокнистый никель с формированием гетероволокна без образования других твердых продуктов происходит при $\text{pH} = 3$.

Следует отметить, что наряду с рН значительное влияние на кинетику реакции контактного осаждения оказывают условия получения волокнистого никеля. В зависимости от того, получен ли образец на воздухе либо в инертной атмосфере, скорость контактного осаждения различна. При использовании в качестве металла-подложки волокнистого никеля, высушенного в инертной атмосфере, при прочих равных условиях наблюдается увеличение скорости реакции контактного осаждения, что можно объяснить меньшей пассивацией поверхности металла гидроксидно-оксидной пленкой.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить возможность модифицирования поверхности волокнистого никеля серебром методом контактного осаждения без изменения его морфологии и определить оптимальные условия формирования гетероволокна Ni-Ag.

1. Шевченко Г.П., Свиридов В.В., Афанасьева З.М. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1991. № 2. С. 6.
2. Шевченко Г.П., Суша А.С., Свиридов В.В. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1995. № 3. С. 5.
3. Shevchenko G.P., Susha A.S., Diab N.A., Sviridov V.V. // J. Phys. Chem. B. 1996. Vol. 100. P. 19632.
4. Кухарчик П.Д., Свиридов В.В., Демидчик В.И., Шевченко Г.П. // Новые материалы. Мн., 1996. С. 32.
5. Курило В.С., Полещук Н.Н., Шевченко Г.П., Суша А.С. // Материалы. Технологии. Инструменты. 1998. Т. 3. № 2. С. 24.
6. Кухарчик П.Д., Шевченко Г.П., Курило В.С. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2000. № 3. С. 64.
7. Ramesh N., Sheshadri B. // Indian J. Technol. 1992. № 1. P. 19.
8. Morrison R.M., MacKinnon D.J., Brannen J.M. // Hydrometallurgy. 1987. № 2. P. 207.
9. Puvvada G., Tran T. // Centre Minerals Engineering. 1994. № 7. P. 1313.
10. Марченко Э. Фотометрическое определение элементов. М., 1971.
11. Kowal A., Niewiara R., Peronchik B., Haber J. // Langmuir. 1996. № 12. P. 2332.
12. Иванова Н.Д., Иванов С.В. // Успехи химии. 1993. № 10. P. 963.

Поступила в редакцию 05.10.2000.

Шевченко Гвидона Петровна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Якутик Илона Михайловна – младший научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Федутик Юрий Альбинович – младший научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Свиридов Вадим Васильевич – академик НАН Беларуси, заведующий кафедрой неорганической химии БГУ.

УДК 621.357.7

Т.В. БЫК, Л.С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т.В. ГАЕВСКАЯ, В.В. СВИРИДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ

The influence of ligand nature and Zn(II)/Ni(II) ratio on chemical and phase composition of electrochemically deposited zinc-nickel alloys was investigated.

Интерес к сплавам на основе цинка определяется их более высокой по сравнению с чистым цинком коррозионной стойкостью, а также возможно-



стью получения на их основе пленочных покрытий, заменяющих довольно широко используемые покрытия из кадмия. Наиболее изучены электроосажденные покрытия цинк-никель [1–5], однако имеющиеся о них сведения в основном касаются сплавов в сравнительно узком интервале составов – с содержанием никеля 10–18 %. Информация о влиянии различных факторов на концентрацию никеля в сплавах, а также фазовом составе и структуре сплавов, полученных из различных растворов, практически отсутствует. На основании имеющихся в литературе данных не представляется возможным проследить взаимосвязь между составом осаждаемых сплавов и их структурой, проанализировать влияние на нее различных факторов.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния природы лигандов и молярного соотношения концентраций цинка и никеля в исследуемых растворах на химический и фазовый состав электрохимически осажденных сплавов цинк-никель.

Экспериментальная часть

Электроосаждение цинк-никелевых сплавов проводили из трех растворов: слабокислого хлоридного ($\text{pH}=4,5\text{--}5,0$) [6], аммиакатного ($\text{pH}=6,3\text{--}6,7$) [7] и аммиакатно-пирофосфатного ($\text{pH}=7,5\text{--}7,8$) [8] (табл. 1). Концентрацию Zn(II) и Ni(II) в хлоридном и аммиакатном растворах варьировали в интервале от 0,09 до 0,36 моль/л, при этом общая концентрация ионов металлов оставалась постоянной (0,45 моль/л), а молярное соотношение Zn(II)/Ni(II) соответственно изменялось от 0,25 до 4,0. В аммиакатно-пирофосфатном растворе концентрацию Zn(II) и Ni(II) варьировали в интервале от 0,05 до 0,15 моль/л при их общей концентрации в растворе 0,2 моль/л и изменении молярного соотношения Zn(II)/Ni(II) от 0,3 до 3 (см. табл. 1). Эксперимент выполняли при постоянной температуре $20\pm 1^\circ\text{C}$ и плотности тока 1 A/дм^2 . В качестве подложки использовали медь или сталь. Содержание цинка и никеля в сплаве определяли с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии. Измерения проводили на многоэлементном эмиссионном спектрометре "SPECTRO FLAME MODULA". Погрешность анализа не превышала 1 %. Фазовый состав и структуру электрохимически осажденных сплавов Zn-Ni изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda=0,15406\text{ нм}$) при скорости записи 1 град/мин в интервале углов $2\theta = 10\text{--}85$ град. Размер параметров кристаллической решетки определяли по методу аппроксимирующей функции Коши.

Таблица 1

Составы растворов для электрохимического осаждения сплавов Zn-Ni

Раствор	Соотношение Zn(II)/Ni(II)	Концентрация компонентов, моль/л				
		ZnCl_2	ZnO	NiCl_2	NH_4Cl	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Хлоридный, $\text{pH}=4,5\pm 0,2$	$0,25 \div 4,00$	$0,09\text{--}0,36$	–	$0,09\text{--}0,36$	3,0	–
Аммиакатный, $\text{pH}=6,5\pm 0,2$	$0,25 \div 4,00$	–	$0,09\text{--}0,36$	$0,09\text{--}0,36$	3,0	–
Аммиакатно-пирофосфатный, $\text{pH}=7,5\pm 0,2$	$0,3 \div 3,0$	–	$0,05\text{--}0,15$	$0,05\text{--}0,15$	3,0	0,3

На рис. 1 приведены кривые зависимости содержания никеля в сплаве от молярного соотношения Zn(II)/Ni(II) для различных электролитов. Из представленных данных видно, что уменьшение соотношения Zn(II)/Ni(II) от 4 до 1 для хлоридного и аммиакатного растворов и от 3 до 2 для аммиакатно-пирофосфатного практически не влияет на содержание никеля в сплаве. Дальнейшее уменьшение соотношения Zn(II)/Ni(II) приводит к увеличению количества никеля: до 76 ат. % в случае аммиакатно-пирофосфатного, 52 ат. % – слабокислого хлоридного и 34 ат. % – аммиакатного раствора. Полученные результаты указывают на то, что аммиакатно-пирофосфатный

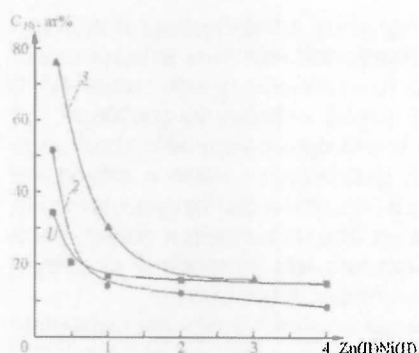


Рис. 1. Зависимость содержания никеля в сплаве от молярного соотношения $Zn(II)/Ni(II)$ для различных растворов: 1 – аммиакатный, 2 – хлоридный, 3 – аммиакатно-пирофосфатный

рующего металла (менее 2 ат. %), для которых характерно формирование твердого раствора замещения никеля в цинке, о чем свидетельствует уменьшение параметра кристаллической решетки (см. табл. 2).

Таблица 2

Структура сплавов цинк-никель, полученных из хлоридного и аммиакатного электролитов

Химический состав	Фазовый состав	Ni, ат. %	a, Å
Ni	Ni кристаллический	100	$a=3,5238$
Zn	Zn кристаллический	0	$a=b=2,6648$ $c=4,9456$
Zn-Ni	Твердый раствор никеля в цинке (η -фаза)	2	$a=b=2,6648$ $c=4,9450$
Zn-Ni	Zn кристаллический, Ni_5Zn_{21} (γ -фаза)	5	–
Zn-Ni	Ni_5Zn_{21} (γ -фаза), Zn кристаллический	14	–
Zn-Ni	Ni_5Zn_{21} (γ -фаза), Ni кристаллический	21	–
Zn-Ni	Ni кристаллический, Ni_5Zn_{21} (γ -фаза)	52	–

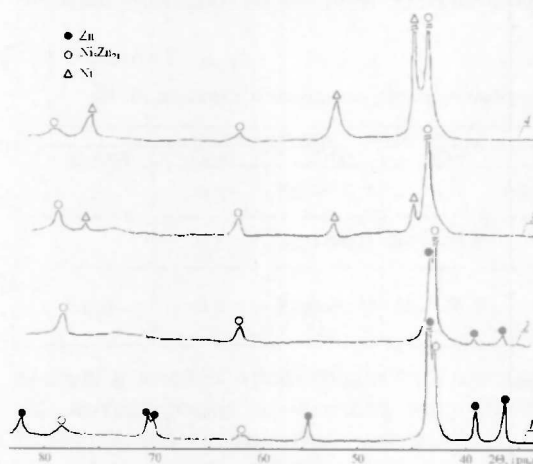


Рис. 2. Рентгенограммы сплавов цинк-никель, полученных из слабокислого хлоридного раствора, с содержанием никеля (ат. %): 1 – 5; 2 – 14; 3 – 21; 4 – 52

электролит более пригоден для получения сплавов с большим содержанием никеля, чем другие использовавшиеся в работе электролиты, и что даже при большом избытке ионов Zn^{2+} в растворе осаждение никеля не подавляется полностью.

Исследование показало, что состав раствора существенно сказывается на структуре осадков цинк-никель. Сплавы, полученные из слабокислого хлоридного и аммиакатного растворов в зависимости от содержания никеля можно разделить на три группы (табл. 2).

Первую группу составляют сплавы цинк-никель с малым содержанием легирующего металла (менее 2 ат. %), для которых характерно формирование

вторую группу составляют сплавы с содержанием никеля от 5 до 14 ат. %, структура которых представлена двумя фазами: фазой кристаллического цинка и фазой интерметаллида Ni_5Zn_{21} (γ -фаза), причем с ростом содержания никеля доля кристаллического цинка уменьшается, а доля γ -фазы растет (см. табл. 2). Из рис. 2 видно, что для пленок этой группы четко прослеживается фаза кристаллического цинка с дифракционными пиками, соответствующими плоскостями отражения Zn 002, 100, 101, 102, 103, 110 и 112. О наличии фазы интерметаллида Ni_5Zn_{21} (γ -фаза) свидетельствуют дифракцион-

ные отражения 330, 600 и 552. Увеличение содержания никеля в осадках до 14 ат. % (см. рис. 2, кривая 2) приводит к исчезновению одних рефлексов Zn 102, 103, 110, 112, уменьшению интенсивности других – 002, 100, 101, а также к увеличению интенсивности рефлексов γ -фазы.

Сплавы цинк-никель с количеством никеля в них от 21 до 52 ат. % можно отнести к третьей группе, наряду с γ -фазой они содержат фазу кристаллического никеля (см. табл. 2). В осадках цинк-никель с содержанием никеля 21 ат. % (см. рис. 2, кривая 3) преобладает γ -фаза, и появляется фаза кристаллического никеля, о чем свидетельствуют рефлексы отражения Ni 111, 200, 220. С увеличением содержания никеля до 52 ат. % доля γ -фазы уменьшается, а кристаллического никеля увеличивается. Некоторое смещение рефлексов, принадлежащих γ -фазе, в сторону больших углов отражения $\sim$ на $0,2-0,4^\circ$ может свидетельствовать об образовании твердого раствора на основе интерметаллида Ni_5Zn_{21} .

Таблица 3

Структура сплавов цинк-никель,
полученных из аммиакатно-пирофосфатного электролита

Химический состав	Фазовый состав	Ni, ат. %	a, Å
Zn-Ni	Ni_3Zn_{22} (δ -фаза)	12	—
Zn-Ni	Ni_5Zn_{21} (γ -фаза)	19	8,9168
Zn-Ni	Твердый раствор никеля в Ni_5Zn_{21}	21	8,9140
Zn-Ni	Твердый раствор никеля в Ni_5Zn_{21}	33	8,9070
Zn-Ni	Твердый раствор цинка в никеле (α -фаза)	68	3,5760
Zn-Ni	Твердый раствор цинка в никеле (α -фаза)	76	3,5890

Сплавы цинк-никель, осажденные из полилигандного аммиакатно-пирофосфатного раствора и содержащие от 12 до 76 ат. % никеля, имеют гомогенную структуру (табл. 3). При содержании никеля в сплаве 12 ат. %, в отличие от хлоридного и аммиакатного растворов при данной концентрации никеля в сплаве, не обнаружены фазы кристаллического цинка и γ -фазы, а образуется одна δ -фаза – интерметаллид Ni_3Zn_{22} , состав которого соответствует содержанию никеля в сплаве 12 ат. %. Увеличение концентрации никеля в пленках до 19 ат. % приводит к формированию одной фазы интерметаллида Ni_5Zn_{21} , которая представлена шестью рефлексами 222, 330, 332, 600, 444, 552 (рис. 3, кривая 2) и имеет параметр решетки, соответствующий литературному (см. табл. 3). Следует отметить, что при содержании

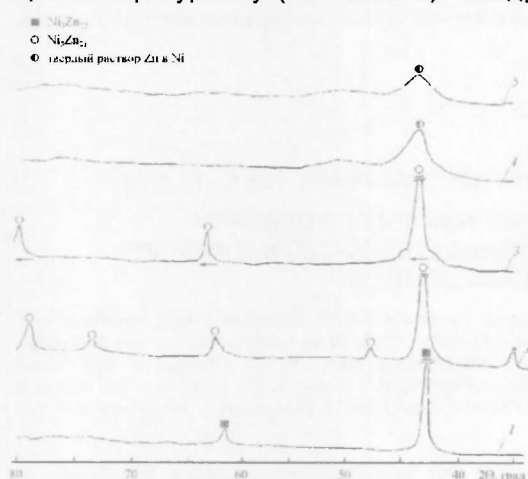


Рис. 3. Рентгенограммы сплавов цинк-никель, полученных из аммиакатно-пирофосфатного раствора, с содержанием никеля (ат. %):
1 – 12; 2 – 19; 3 – 33; 4 – 68; 5 – 76

никеля в пленках 33 ат. % исчезают рефлексы, соответствующие плоскостям отражения γ -фазы – 222, 332 и 444, а также наблюдается смещение трех оставшихся рефлексов – 330, 600 и 552 – в область больших углов (см. рис. 3, кривая 3). Наблюдаемое уменьшение параметра кристаллической решетки интерметаллида от 8,9168 до 8,9070 Å с ростом концентрации никеля в сплаве до 33 ат. %, вероятно, связано с образованием твердого раствора никеля в интерметаллиде Ni_5Zn_{21} . Можно также предположить, что часть никеля образует рентгеноаморфный компонент сплава.

Возможно, этот компонент содержит химически связанный кислород за счет частичного гидролиза ионов Ni^{2+} в приэлектродном слое в процессе электроосаждения.

При содержании никеля в сплаве 68 и 76 ат. % осадки представляют собой твердый раствор цинка в никеле (α -фаза), причем с увеличением содержания никеля параметр решетки увеличивается от 3,5760 до 3,5890 Å (см. табл. 3). С учетом данных литературы о растворимости цинка в никеле [9] можно предполагать образование пересыщенного твердого раствора цинка в никеле.

Таким образом, процесс формирования сплава в электролите, содержащем два лиганда – пиррофосфат и аммиак, существенно отличается от протекающего из аммиачного и хлоридного электролитов. Можно полагать, что в последнем случае осаждение цинка из раствора, содержащего значительную его относительную концентрацию, предшествует формированию интерметаллида. При значительном относительном содержании ионов Ni^{2+} в растворе никель выделяется отдельно от интерметаллида, возможно, из-за уменьшения локальной концентрации ионов Zn^{2+} в приэлектродном слое в процессе осаждения. Что касается электролита, содержащего два лиганда, то в этом случае, по-видимому, два металла могут осаждаться одновременно, чему способствует меньшее различие в редокс-потенциалах восстановления цинка и никеля из растворов, содержащих пиррофосфат-ионы.

1. Ваграмян Т.А., Харламов В.И., Кудрявцев В.Н. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 4. С. 389.
2. Hall D. E. // Plat. and Surf. Finish. 1983. Vol. 70. № 11. P. 47.
3. Данилов Ф.И., Шевляков И.А., Скарп Т.Е. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 12. С. 1494.
4. Park H., Szpunar J.A. // Corrosion Science. 1998. Vol. 40. № 4, 5. P. 525.
5. Swathirajan S. // J. Electrochem. Soc. 1986. Vol. 133. № 4. P. 671.
6. Baker R.G., Hoiden C.A. // Plat. and Surf. Finish. 1985. Vol. 72. № 3. P. 54.
7. Domnikov L. // Metall Finishing. 1965. Vol. 63. № 3. P. 29.
8. Андрущенко Ф.К., Якименко Г.Я. // Исследования в области гальванотехники: По материалам межвузовского научного совещания по электрохимии. Новочеркасск, 1965. С. 3.
9. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. М., 1974.

Поступила в редакцию 12.03.2001.

Бык Тамара Вацлавовна – аспирант кафедры неорганической химии БГУ. Научный руководитель В.В. Свиридов.

Цыбульская Людмила Сергеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ.

Гаевская Татьяна Васильевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ.

Свиридов Вадим Васильевич – академик НАН Беларуси, заведующий кафедрой неорганической химии БГУ.

УДК 661.728.8

Л.В. СОЛОВЬЕВА, И.А. БАШМАКОВ, И.М. ГРИГОРЬЕВА, Ф.Н. КАПУЦКИЙ

СОРБЦИЯ ПЛАТИНЫ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ДИЭТИЛАМИНООКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ В ФОРМЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК

Diethylaminoxypropylcellulose is synthesized by the reaction between alkali cellulose and diethylepoxypropylamin on the basis of cellulose raw materials such as wood sawdust. Ion exchange properties of diethylaminoxypropylcellulose in form of wood sawdust are studied on the model solutions of platinum hydrochloride acid. Diethylaminoxypropylcellulose in the form of wood sawdust may be successfully used for platinum extraction from platiniferous dilute solutions which are polluted by the cations of non-ferrous metals.

Выход развивающейся электроники на качественно новый уровень, а также создание экологически чистых двигателей внутреннего сгорания попутно поднимают проблему разработки экономически целесообразных технологий извлечения металлов платиновой группы (МПГ) из лома техниче-