

Таким образом, применение микроколонок с селективными поверхностно-слоистыми сорбентами позволяет анализировать сложные смеси металлов при весьма низких их концентрациях, не прибегая к использованию сложного оборудования. Методика проведения анализа сопоставима с традиционными методиками титриметрического микроанализа. Погрешности определений при этом не превышают пределов, допустимых в следовом анализе [4, 7].

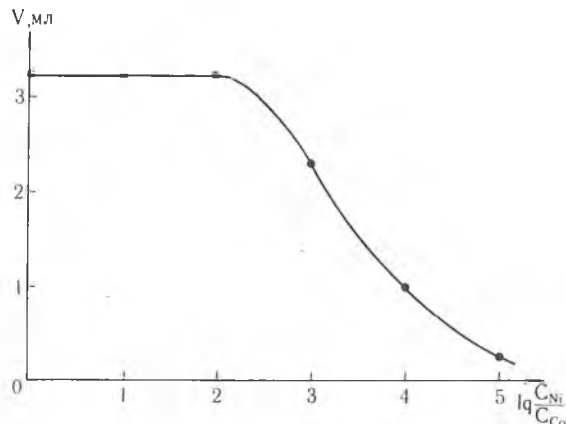


Рис. 3. Значения V в зависимости от логарифма соотношения концентраций Ni(II) и Co(II) при $C_{Co} = 3 \cdot 10^{-8} \text{M}$, сорбент АС-НС

Список литературы

1. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. М., 1983.
2. Сердюкова М. И., Мягкой О. Н. Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1981. № 14. С. 55.
3. Петрова Т. В., Джераян Т. Г., Саввин С. Б. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 3. С. 579.
4. Мечковский С. А., Овсянко Л. М., Акинчиц Е. А., Абугоффа А. А., Завадская О. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1991. № 1. С. 25.
5. Мечковский С. А., Овсянко Л. М., Акинчиц Е. А., Абугоффа А. А., Муравская Н. В. // Химия и хим. технология. 1992. № 4. С. 32.
6. Никаноров А. М. Гидрохимия. Л., 1989. С. 282.
7. Каплан Б. Я., Карпов Ю. А., Филимонов Л. Н. Методы анализа высокочистых веществ. М., 1987. С. 41.

УДК 621.793.3

Н. М. БИРЮКОВА, В. Г. СОКОЛОВ, В. П. БОБРОВСКАЯ

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИДИСУЛЬФИДЫ

The possibility of using polydisulphides as modifying agents for nickel deposition have been demonstrated.

Известно, что свойства покрытий (коррозионная стойкость и износостойкость, адгезионная прочность, коэффициент отражения и др.), полученных методом химического осаждения, существенно зависят от природы добавок, вводимых в состав растворов химического осаждения. Известно также, что введение ряда добавок (в частности, поверхностно-активных веществ, серосодержащих соединений, окислителей) в растворы химического осаждения металлов приводит к торможению процесса некаталитического восстановления ионов металлов (меди, никеля, серебра) в объеме раствора. Индукционный период появления твердой фазы существенно зависит от природы вводимых в раствор добавок. Литература по проблеме использования их в растворах химического осаждения металлов довольно обширна, имеется ряд обзорных работ [1 – 3]. Однако

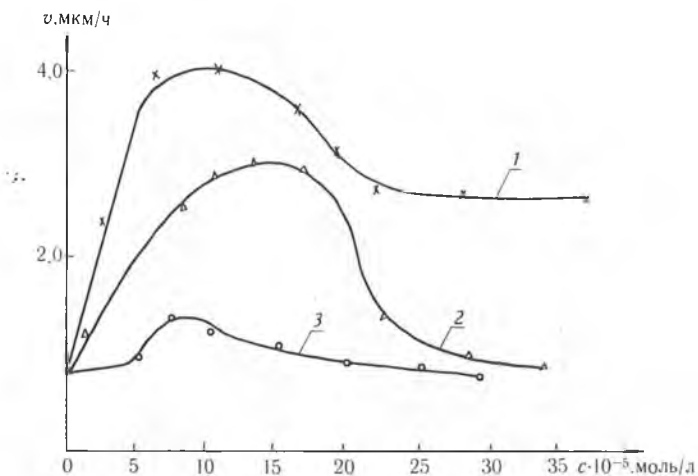
следует отметить, что большинство предлагаемых в настоящее время добавок описано лишь в патентах, во многих случаях без приведения количественных данных об их влиянии на скорость осаждения и свойства покрытий, на стабильность раствора.

В данной статье сообщается об обнаруженной нами возможности стабилизации растворов химического осаждения никеля с помощью полидисульфидов при одновременном повышении скорости осаждения и улучшении механических свойств образующихся покрытий.

Испытывались полидисульфиды общей формулы $[-R-S-S-]_n$, где $n = 2-4$, в частности, на основе нитрилтриуксусной кислоты ($R = C_6H_5O_{11}-$), сульфаниловой ($R = C_6H_5NSO_3-$) и пирозлизовой ($R = C_6H_5O_3-$), которые были получены по методике, описанной в [4], и идентифицированы по ИК спектрам.

Исходный раствор химического осаждения никеля имел следующий состав, моль/л: хлорид никеля $- 6,3 \cdot 10^{-2}$, ацетат натрия $- 7,3 \cdot 10^{-2}$, хлорид аммония $- 9,3 \cdot 10^{-1}$, гипофосфит натрия $- 9,8 \cdot 10^{-1}$, $pH = 6,4$. Температура осаждения $50^\circ C$.

Осаждение никеля в отсутствие и в присутствии полидисульфидов проводили на стеклянные пластины, покрытые по методике [5] пленкой гидроксида титана, легированного хлоридом палладия, выполняющей функцию адгезионного подслоя и матрицы для распределения катализатора — микрокристаллов палладия, которые образуются в процессе экспонирования пленки УФ светом. Стабильность раствора оценивали по величине индукционного периода появления твердой фазы в объеме раствора. Скорость осаждения Ni изучали с использованием гравиметрического метода. Пластичность полученных пленок определяли по числу перегибов покрытия под углом 180° . ЭМ исследование влияния полидисульфидов на рельеф поверхности никелевого покрытия проводили на микроскопе ЭМ-100 ЛМ.



Зависимость скорости осаждения сплава никель-фосфор от концентрации вводимых в раствор добавок:

1 — полидисульфид нитрилтриуксусной кислоты; 2 — полидисульфид пирозлизовой кислоты; 3 — полидисульфид сульфаниловой кислоты

Согласно полученным нами экспериментальным результатам, полидисульфиды выполняют функцию стабилизаторов раствора химического осаждения никеля. Введение указанных веществ в никель-гипофосфитный раствор с концентрациями $2-40 \cdot 10^{-6}$ моль/л увеличивает индукционный период саморазложения раствора, значительно замедляя скорость накопления частиц металла в объеме раствора, в результате чего стабильность его возрастает с 4 ч (без корректировки раствора) до 6 сут. Индукционный период саморазложения раствора и скорость накопления частиц металла в его объеме зависят от природы радикала в составе и концентрации добавки полидисульфида.

Проведенное исследование показало, что апробированные нами полидисульфиды не только стабилизируют раствор химического осаждения никеля, но и оказывают ускоряющее действие на процесс восстановления Ni(II) гипофосфитом.

Из рисунка видно, что концентрация вводимых в раствор полидисульфидов существенно сказывается на скорости осаждения никеля на палладиевые центры. В частности, полидисульфид нитрилотриуксусной либо пиррослизевой кислоты с концентрацией $1,5 - 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л приводит к ускорению в 2–4 раза процесса восстановления никеля (II) гипофосфитом. Увеличение концентрации исследованных добавок до $4 - 7 \cdot 10^{-5}$ моль/л приводит к некоторому снижению скорости осаждения и при концентрации свыше $8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л величина скорости осаждения соответствует скорости осаждения сплава никель-фосфор в отсутствие добавок. Следует заметить, что большинство предлагаемых в литературе добавок, выполняющих роль стабилизаторов раствора химического осаждения, как правило, уменьшают скорость осаждения металла и при достаточно высокой их концентрации восстановление металла вообще прекращается. Сведения о том, что добавки стабилизируют и не замедляют скорость осаждения и даже действуют как ускорители, весьма ограничены [1, 2].

Данные ЭМ исследования формирования микрорельефа поверхности никелевых пленок показывают, что введение полидисульфидов в никель-гипофосфитный раствор способствует формированию равномерных, мелкозернистых (средний размер зерен никеля составляет 50–60 нм вместо 100–110 нм в отсутствие полидисульфидов при одной и той же толщине пленки) покрытий с плотной упаковкой зерен.

Установлено, что введение полидисульфидов в раствор химического никелирования приводит к снижению внутренних напряжений и увеличению (~ в 2 раза) пластичности никель-фосфорных покрытий.

Таким образом, из полученных результатов следует, что полидисульфиды в растворе никелирования увеличивают скорость формирования покрытия и способствуют образованию мелкозернистых пленок, обладающих повышенной пластичностью по сравнению с исходным покрытием, а также могут быть использованы для повышения стабильности никель-гипофосфитных растворов в широком интервале концентраций от $2 - 40 \cdot 10^{-6}$ моль/л, практически не оказывая ингибирующего действия на центры осаждения.

Список литературы

1. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. // Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987.
2. Шалкаускас Л., Вашкялис А. // Химическая металлизация пластмасс. Л., 1987. 2-е изд.
3. Bielinski J., Kaminski K. // Surface and coat Technol. 1987. V. 31. № 3. P. 223.
4. А. с. 1479462 СССР // Б. И. 1989. № 18.
5. Бобровская В. П., Бирюкова Н. М., Браницкий Г. С., Соколов В. Г. // Тез. докл. конф. по теорет. основам технологии нанесения хим. покрытий из металлов и сплавов. Киев, 1988. С. 14.

УДК 547.831

Т. В. БАРАНОВСКАЯ, В. А. МАШЕНКОВ, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОГЕКСА- И ЦИКЛОГЕПТА [b] ПИРРОЛОВ

The new synthetic approach to octahydrocyclohexa- and decahydrocyclohepta [b] pyrroles through the acyloin rearrangement of the 4-hydroxy-2-phenyloctahydropyrindin-4-one and 4-hydroxy-2-phenyldecahydroquinolin-4-one have been developed.

Структурный фрагмент циклогепта [b] пиррола входит в состав ряда алкалоидов, которые представляют интерес в качестве биологически активных веществ [1]. Такого рода соединения были получены аза-перегруппировкой Коупа [2, 3] и внутримолекулярной циклизацией 4-аминоэтилициклогексен -2-онов [4] или 3-ацилнитрозоциклогексенов [5].