

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ СТІЙКОСТІ КОМПЛЕКСІВ В ЦИТРАТНО-ПРОФОСФАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ТЕРНАРНИХ СПЛАВІВ КОБАЛЬТ-МОЛІБДЕН-ВОЛЬФРАМ

Гапон Ю. К.¹, Ненастіна Т. О.², Сахненко М. Д.¹, Ведь М. В.¹

¹ Національний технічний інститут «Харківський політехнічний інститут»

² Харківський національний автомобільно-дорожній університет

yuliano4ka@inbox.ru

Для управління процесами електрохімічного осадження деяких металів і сплавів найчастіше використовують полілігандні системи. При утворенні змішаних або полілігандних координаційних сполук взаємний вплив лігандів призводить до певних змін структурних, термодинамічних параметрів комплексів (стійкість комплексу, теплота утворення та ін.) та кінетичних характеристик (константи швидкості реакції дисоціації, енергії активації).

Відомо, що для осадження бінарних та тернарних сплавів підгрупи заліза з вольфрамом та молібденом найчастіше використовують електроліти на основі цитратних [1], хлоридно-цитратних [2], дифосфатних та дифосфатно-цитратних комплексів [3].

Визначення констант нестійкості комплексів відіграє важливу роль в обґрунтуванні вибору ліганду та визначення складу електроліту для подальшого електролітичного нанесення багатокомпонентних сплавів.

Цілеспрямоване поєднання лігандів, завдяки визначенню констант нестійкості сприяє:

- зміцненню всіх зв'язків і утворення змішаних комплексів, міцніших за монолігандні;
- утворення інтермедіатів, дисоціація яких перебігає з помітним гальмуванням;
- свідомому управлінню процесами електроосадження.

Сучасні уявлення про взаємний вплив лігандів у всіх типах комплексних сполук, незалежно від їх геометрії [4], дозволяють припустити, що дифосфат, як бідентатний ліганд, створює некомпенсовані індуковані диполі, причому результуючий диполь зміцнює зв'язок металу - комплексотвірника з однією з груп і послаблює з іншою. Тому якщо в розчин, що містить дифосфатні комплекси, ввести в ролі другого ліганду нейтральні замісники або координаційні групи, які незначно знижують ефективний заряд на центральному атомі, то обидва ліганди можуть уміщуватись в одній координаційній сфері і утворювати складні змішані комплекси.

Також відомо [5], що іони дифосфату та цитрату індиферентні до електрохімічних реакцій окиснення і відновлення, а також здатні до утворення координаційних зв'язків з багатьма катіонами різних ступенів окиснення, тому мету роботи зумовило дослідження іонних рівноваг при утворенні дифосфатних та цитратних комплексів кобальту, вольфраму та молібдену.

Комплексоутворення в системах $\text{Co(II)-P}_2\text{O}_7^{4-}$, $(\text{MoO}_4^{2-})\text{-P}_2\text{O}_7^{4-}$, $(\text{WO}_4^{2-})\text{-P}_2\text{O}_7^{4-}$, Co(II) -Cit , $(\text{MoO}_4^{2-})\text{-Cit}$, $(\text{WO}_4^{2-})\text{-Cit}$ та їх суміші визначено потенціометричним методом.

Встановлено склад моно- і полілігандних комплексів кобальту (II), MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} при різних співвідношеннях концентрацій комплексотвірника і лігандів. Розраховані значення констант нестійкості комплексів, показано перспективність їх застосування при розробці електролітів для нанесення покриттів тернарними сплавами кобальту з тугоплавкими металами.

- [1] Сидельникова С.П. Электрохимическое получение Co-Mo покрытий из цитратных растворов, содержащих ЭДТА: состав, структура, микромеханические свойства / С.П.Сидельникова, Г.Ф.Володина, Д.З.Грабко, А.И.Дикусар // Электронная обработка материалов, 2007. – №6. – С. 4–9.
- [2] Костин Н. А. Импульсный электролиз сплавов / Н.А.Костин, В.С. Кублановский. – К. : «Наукова думка», 1996. – 202с.
- [3] Krohn A., Brown T.M. Electrodeposition of Cobalt-Molybdenum Alloys // J.Electrochem. Soc. 1961. V. 108. №1. P. 60–70.
- [4] Скопенко В.В. Координаційна хімія / В.В.Скопенко, Л.І.Савранський. – К.: Либідь, 1997.- 336 с.
- [5] Жданов Ю.Ф. Химия и технология полифосфатов / Ю.Ф.Жданов. – М.: Химия, 1979. – 240 с.