

## ЛИТЕРАТУРА

1. Romanovski, V.I. Ozone disinfection of water intake wells and pipelines of drinking water supply systems / V.I. Ramanouski [et al.]. // Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances. – 2013. № 3. – P. 51–56.

2. Романовский, В.И. Анализ эффективности дезинфекции сооружений питьевого водоснабжения с использованием хлорсодержащих дезинфицирующих средств и озона / В.И. Романовский [и др.]. // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – 2015. – №2(92). – С. 68–71.

3. Романовский, В.И. Технические аспекты использования озона в водоподготовке / В.И. Романовский [и др.]. // Вода magazine. – 2016. – №2(102). – С. 36–41.

4. Романовский, В.И. Сравнительный анализ эффективности дезинфекции сооружений водоснабжения дезинфицирующими растворами / В.И. Романовский, И.В. Рымовская, С. Янь Фэн // Вода magazine. – 2015. – №10(98). – С. 18–21.

5. Romanovski, V. Comparison of different surface disinfection treatments of drinking water facilities from a corrosion and environmental perspective / V. Romanovski, P.M. Claesson, Y.S. Hedberg // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – №27(11). – P. 12704–12716.

УДК 621.793

Т. А. Шичкова, канд. хим. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);

Л. И. Степанова, канд. хим. наук, доц. (НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

### **ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ И НИКЕЛЯ БОРОГИДРИДОМ**

Реакции химического осаждения металлов (ХОМ) из растворов широко используются на практике для получения металлических покрытий в тех случаях, когда возможностей процессов электрохимического осаждения оказывается недостаточно, в частности при необходимости сплошной или избирательной металлизации непроводящих подложек. Процессы ХОМ обусловлены протеканием сопряженных реакций восстановления ионов металлов и окислением восстановителя, одновременно находящихся в растворе [1]. Помимо осаждения отдельных металлов процессы ХОМ используются и для получения сплавов. Закономерности протекания совместного восстановления ионов двух металлов из растворов определяются большим числом факторов: соотношением концентраций

солей восстанавливаемых металлов, природой и концентрацией лиганда, природой и концентрацией восстановителя, рН раствора, его температурой, условиями перемешивания и т. п. Варьируя указанные параметры, можно изменять как термодинамические (редокс-потенциал), так и кинетические (скорость разряда комплексных ионов) условия процессов восстановления каждого из ионов, что в свою очередь изменяет количественный и фазовый состав получаемых сплавов и, соответственно, их свойства.

Интересными с практической точки зрения являются сплавы никеля и меди. Легирование медью позволяет улучшить внешний вид покрытий, повысить износостойкость и коррозионную стойкость никелевых покрытий. Большинство исследований посвящено сплавам Ni-Cu, формируемым из гипофосфитных растворов, и вследствие этого содержащих дополнительно фосфор [2,3]. Поскольку медь каталитически неактивна в реакции восстановления гипофосфитом, продукты содержат ограниченные ее количества. Для повышения содержания меди в сплаве в качестве восстановителя можно использовать борсодержащие соединения, в частности борогидрид натрия, по отношению к которому реакции восстановления обоих ионов автокаталитичны. В этом случае содержание каждого из осаждаемых металлов в продукте реакции может колебаться от 0 до 100%, и он включает вместо фосфора бор, придающий металлическим покрытиям особые физико-химические свойства.

В сообщении приведены результаты исследования закономерностей совместного осаждения меди и никеля из водных растворов борогидридом натрия. Как уже отмечалось, ионы Cu(II) и Ni(II) достаточно легко восстанавливаются борогидридом в индивидуальном состоянии, при совместном же присутствии их ионов в цитратно-аммиачном растворе скорость осаждения сплава экстремально зависит от концентрации соли меди. Максимум скорости осаждения наблюдается при относительной концентрации соли меди, составляющей около 30-35 % от суммы молярных концентраций солей металлов. Характерно, что парциальная скорость восстановления каждого из металлов при осаждении сплава также экстремально зависит от концентрации их солей примерно с тем же положением максимума. Однако, если скорость восстановления ионов Cu(II) в максимуме превышает скорость выделения индивидуальной меди в 70 раз, то для никеля такое увеличение составляет всего 2-3 раза. Это позволило прийти к выводу, что формируемый продукт характеризуется повышенной каталитической активностью по отношению к реакции восстановления ионов Cu(II).

Установлено, что в отсутствие в растворе ионов аммония, продукт реакции содержит преимущественно медь, а в присутствии ионов

аммония в растворе при прочих равных условиях осаждаются сплавы, содержащие заметные (15–20 ат. % и более) количества никеля. Поляризационные исследования показали, что в присутствии ионов аммония в растворе разряд ионов Ni(II) протекает со значительно большей деполяризацией, чем ионов Cu(II), по сравнению с процессами катодного восстановления ионов этих металлов в отсутствие ионов  $\text{NH}_4^+$ . Количественное содержание компонентов сплава изменяется с ростом толщины пленок. Установлено, что на скорость осаждения и состав сплава Cu-Ni влияет и природа каталитически активных центров, инициирующих реакцию химического восстановления: так, при осаждении на палладиевые и серебряные центры, сформированные одинаковым способом, скорость процесса осаждения во втором случае ниже, а содержание никеля и бора в покрытии всегда выше.

Согласно диаграмме состояния медь и никель неограниченно взаимно растворимы друг в друге, поэтому можно было ожидать формирования твердых растворов при любом соотношении металлов в сплавах. Однако исследование фазового состава осажденных сплавов с различным содержанием компонентов показало, что они представляют собой твердый раствор меди и бора в никеле (I) только при содержании меди около 7 ат. % (14,5 ат. % В), а при концентрации же меди 16,5 ат. % (13,0 ат. % В) пленки наряду с (I) содержат второй твердый раствор (II) на основе меди. При дальнейшем возрастании содержания меди в сплавах до 40,0 ат. % наряду с (I) пленки содержат фазу металлической меди, а выше 48,0 ат. %, фаза (I) исчезает, и пленки содержат только металлическую медь и оксид меди. Пленки с концентрацией меди 67,5 и более ат. % состоят из оксида меди.

Появление оксидно-гидроксидных соединений меди в составе пленок можно связать с известной из литературы возможностью протекания восстановления ионов меди борогидридом натрия при их высокой концентрации (в присутствии ионов аммония) по химическому механизму с образованием гидрида меди. В последующем это нестабильное соединение разлагается на водород и дисперсную медь, легко окисляющуюся при контакте с водой. Сложное фазовое строение сплавов Cu-Ni-B обуславливало и специфический характер термостимулируемых структурно-фазовых превращений этих сплавов, приводящих к формированию в результате прогрева твердого раствора меди в никеле и боридов никеля  $\text{Ni}_3\text{B}$  и  $\text{Ni}_2\text{B}$ .

Отметим, что низкая температура, при которой протекает процесс совместного восстановления, способствует формированию продуктов с высокой степенью однородности взаимного распределения отдельных

соосаждаемых компонентов. Это может приводить к образованию интерметаллических соединений и твердых растворов как равновесного, так и неравновесного составов, в том числе пересыщенных твердых растворов и гетерогенных систем, состоящих из отличающихся по составу зерен.

Пленки сплавов, полученные таким образом, как правило, относятся к разряду наноструктурированных систем, т. е. состоят из кристаллических или некристаллических зерен нанометрового размера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Под ред. Свиридова В.В. 1987. Минск: Университетское. 270 с.
2. Винокуров Е.Г., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Оптимизация состава химических никель-фосфорных покрытий, легированных медью. Неорганические материалы. 2015. Т.51. № 8. С. 859-863.
3. Винокуров Е.Г., Невмятуллина Х.А., Жигунов Ф.Н., Скопинцев В.Д. Способ химического нанесения покрытий из сплава никель-медь-фосфор. Патент РФ № 2592601, 2015.

УДК 541.13.131.135.138+543.4.42.5.51

Н. Н. Костюк, канд. хим. наук, начальник отдела;  
Т. А. Дик, д-р физ.-мат. наук, зам. декана (БГУ, г.Минск)

## СИНТЕЗ УЛЬТРАЧИСТЫХ ХЕЛАТОВ САМАРИЯ (II) и (III)

Хелаты самария (II) и (III) используются в качестве прекурсоров для изготовления катализаторов тонкого органического синтеза и постоянных магнитов. Они также рассматриваются как перспективные вещества для изготовления лазерных рабочих сред, и светодиодов. В связи этим в настоящее время постоянно растет спрос на данные соединения. При этом большинство востребованных свойств хелатов самария напрямую зависят от степени их чистоты. Востребованы ультрачистые хелатные соединения.

Получение ультрачистых хелатных соединений связано с традиционными методами очистки: сублимация, зонная плавка, хроматографические методы и пр. Применение традиционных методов очистки сопряжено с эксплуатацией дорогостоящей аппаратуры и малыми выходами целевого продукта. Решением возникшей проблемы может быть поиск методов синтеза, которые способны без дополнительных приемов очистки давать ультрачистые соединения с выходом близким к количественному.