

Матвей Сафонович ЗАХАРОВ —

профессор кафедры физической
и аналитической химии,
доктор химических наук

Людмила Николаевна МАКАРОВА —

аспирант кафедры физической
и аналитической химии;

Виктор Владимирович ПОВЕТКИН —

профессор кафедры материаловедения
и технологии конструкционных материалов,
доктор химических наук
DanchukLN@yandex.ru

Тюменский государственный нефтегазовый университет

УДК 621.357

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Zn–Pb ИЗ ТРИЛОНАТНЫХ РАСТВОРОВ

ELECTRODEPOSITION OF ALLOYS Zn–Pb FROM TRILONATE SOLUTIONS

АННОТАЦИЯ. Исследованы условия электроосаждения покрытий сплавами Zn–Pb из трилонатных растворов и изучены их морфология и внешний вид.

SUMMARY. The conditions of coating electrodeposition with Zn–Pb alloys from trilonate solutions are re-searched and their morphology and appearance are studied.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Электроосаждение, морфология, электролит, трилонатный раствор.

KEY WORDS. Electrodeposition, morphology, electrolyte, trilonate solution.

Сплавы свинца обладают хорошими антифрикционными и коррозионно-защитными свойствами.

В работе [1] для электроосаждения сплава свинец-цинк предложен электролит, содержащий оксид цинка, ацетат свинца, лимонную кислоту, аммиак и клей. Осажденный из этого электролита сплав обладает недостаточными коррозионно-защитными свойствами. Электролит, предложенный в [2], содержит сульфат цинка, уксусно-кислый свинец, сульфат алюминия, выравниватель А и трилон Б. Однако выравниватель А ядовит, а в результате присутствия в растворе сульфат-иона в процессе работы из электролита выпадает осадок сульфата свинца. В связи с этим в настоящей работе изучено электроосаждение сплава цинк-свинец из электролита, содержащего нитраты натрия, свинца и цинка, трилон Б, борную кислоту, 1,4-бутандиол и тиомочевину.

Экспериментальная часть. Растворы нитратов натрия, свинца и цинка готовили из солей марки «х.ч». Растворы трилона Б готовили из реактива марки «ч.д.а».

Морфологию и структуру покрытия сплавом Zn–Pb определяли визуально с помощью оптического микроскопа с увеличением в 200 раз. Электроосаждение покрытия проводили на латунные катоды с использованием платиновых анодов. Состав покрытия определяли вольтамперометрическим методом с использованием полярографа LP-9. Раствор трилонатного электролита готовили с добавлением солей нитратов свинца и цинка в раствор трилона Б.

Изучено влияние условий электроосаждения на морфологию и внешний вид сплавов Zn–Pb, полученных электроосаждением из нитратных растворов (1,0 М NaNO₃) при различных pH растворов, концентрации ионов свинца и цинка,

трилона Б, борной кислоты, тиомочевины и 1,4-бутандиола в электролитическом растворе, а также плотности катодного тока. Растворы во время электроосаждения сплавов перемешивались.

Сначала было изучено электроосаждение сплава Zn-Pb из простого электролита (1,0 М NaNO_3). Изменялись концентрации солей нитрата свинца и цинка, рН электролитического раствора и плотность катодного тока. Было найдено, что наиболее качественные покрытия сплавом Zn-Pb из простого электролита (1,0 М NaNO_3) получались при содержании в электролите 15 г/л $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 25 г/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, рН раствора 1,5-3,0 и плотностях катодного тока 1,1-2,4 А/дм². Покрытия были серыми, матовыми, сплошными и хорошо сцепленными с катодом. Содержание цинка в сплаве, полученном в этих условиях, составляло ~2%, что соответствует эвтектическому составу равновесной диаграммы [3].

При исследовании влияния трилона Б на морфологию и внешний вид покрытий сплавами Zn-Pb последние получались из 1,0 М NaNO_3 при плотности катодного тока 1,2 А/дм², рН электролитических растворов 1,5. Концентрации нитратов цинка и свинца были равными 25 и 15 г/л соответственно, концентрация трилона Б менялась в интервале 10-30 г/л.

Из электролитических растворов, содержащих 10-25 г/л трилона Б, получались серые шероховатые покрытия. Из раствора, содержащего 30 г/л трилона Б, получались светло-серые, ровные покрытия. При введении в электролитический раствор 35 г/л и более трилона Б последний выпадает в осадок.

Таким образом, при введении до 30 г/л трилона Б в электролитический раствор происходит улучшение качества покрытия. Это обусловлено тем, что при такой концентрации трилона Б происходит наиболее полное связывание катионов свинца и цинка в прочные трилонатные комплексы: рК протонированного трилонатного комплекса свинца равен 10,61, а рК нормальных трилонатных комплексов свинца и цинка равны 18,01 и 16,50 соответственно. Кроме того, с увеличением концентрации трилона Б в электролитическом растворе увеличивается его адсорбция на электроде. Как комплексообразование, так и адсорбция приводят к увеличению перенапряжения процессов электровосстановления катионов цинка и свинца.

При этом образуются более мелкие кристаллы покрытия, имеющие более высокие качества.

Исследовано влияние буферирующего раствора борной кислоты на морфологию и внешний вид электролитических покрытий сплавом Zn-Pb. Электроосаждение покрытия проводилось из раствора, содержащего NaNO_3 — 1,0 М, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ — 20 г/л, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — 15 г/л, трилон Б 10-20 г/л, концентрация борной кислоты менялась от 20 до 30 г/л. Борная кислота использовалась в связи с тем, что она имеет высокую буферирующую емкость. рН растворов — 1,5, а плотность катодного тока — 1,2 А/дм².

В присутствии в электролитическом растворе борной кислоты в изученных концентрациях получались шероховатые покрытия серого цвета.

Изучено влияние на морфологию и внешний вид покрытий сплавами Zn-Pb блескообразующих добавок: тиомочевины и 1,4-бутандиола. Потенциал ионизации 1,4-бутандиола ~10,43 эВ и близок к первому потенциалу ионизации одного из электроосаждаемых металлов — цинка (9,4 эВ). Покрытие сплавом Zn-Pb является механической смесью [3]. Резонансный потенциал ионизации свинца равен 7,8 эВ [5].

Можно ожидать, что на поверхности покрытия будет наблюдаться хемосорбция [4], [5] 1,4-бутандиола и тиомочевины. Последняя должна привести к получению блестящего покрытия сплавом Zn-Pb.

Электроосаждение сплава проводилось из электролитического раствора, содержащего NaNO_3 — 1,0 М, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ — 25 г/л, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — 15 г/л, трилон Б — 10 г/л, борная кислота 20-30 г/л. рН раствора — 1,5, плотность катодного тока — 1,2 А/дм², концентрация тиомочевины менялась от 1,0 до 3,0 г/л, а 1,4-бу-тандиола — от 0,8 до 1,2 мл/л.

В присутствии в электролитическом растворе 2,0-3,0 г/л тиомочевины получались светло-серые, матовые, равномерные, хорошо сцепленные с катодом электролитические покрытия; при содержании в растворе 1,0 г/л тиомочевины покрытия при изгибе катода под углом 90° отслаивались. В присутствии в растворе 1,4-бутандиола получались шероховатые покрытия серого цвета.

При совместном присутствии в растворе тиомочевины и 1,4-бутандиола в указанных выше концентрациях качество покрытия улучшается, т.е. наблюдается синергическое действие этих двух блескообразователей.

В этом случае из электролитического раствора, содержащего NaNO_3 — 1,0 М, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ — 25 г/л, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — 15 г/л, трилон Б — 15 г/л, борная кислота — 20 г/л, тиомочевина — 3 г/л, 1,4-бутандиол — 0,8 мл/л, получались плотные, хорошо сцепленные с катодом, матовые, светло-серого цвета с небольшим блеском покрытия. Увеличение содержания 1,4-бутандиола до 1,0 и 1,2 мл/л несколько ухудшает внешний вид покрытия.

Исследовано влияние соотношения концентраций $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в растворе на морфологию покрытий сплавом Zn-Pb. Выполнено четыре серии опытов. Серии отличались различным содержанием $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в электролите (табл. 1).

Таблица 1

Концентрации $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и трилона Б в электролитах

№ серии	Концентрация $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, г/л	Концентрация $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, г/л	Концентрация трилона Б, г/л
1	20	15	15
2	25	15	15
3	30	15	15
4	35	15	15

Во всех сериях электроосаждение сплавов проводилось при рН растворов 1,5 и при плотностях катодного тока 1,0; 1,2; 1,4; 2,4 А/дм². Во всех четырех сериях при плотностях катодного тока 1,0 и 1,2 А/дм² получались шероховатые покрытия серого цвета, а при плотностях тока 1,4 и 2,4 А/дм² получались шероховатые покрытия темно-серого цвета. Таким образом, внешний вид и морфология покрытий сплавом Zn-Pb при исследованных концентрациях солей цинка и свинца в электролите не зависят от концентрации солей, а зависят от плотности катодного тока: с увеличением плотности катодного тока покрытие сплавом становится темнее. По-видимому, этот факт можно объяснить следующим образом.

Электроосаждение сплава проводили из сильно кислого электролита (рН=1,5) и с увеличением плотности катодного тока от 1,0 до 2,4 А/дм² значительно увеличивалось количество выделяющегося водорода. В результате этого покрытия получались более шероховатыми. Увеличение шероховатости придавало покрытию более темный цвет.

На основании проведенных исследований для электроосаждения сплава Zn-Pb предлагается трилонатный электролит следующего состава (г/л): $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ — 20; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — 15; трилон Б — 15; тиомочевина — 3; 1,4-бутандиол — 0,8 мл/л; борная кислота — 20; NaNO_3 — 85; рН электролитического раствора 1,5; плотность катодного тока 1,2 А/дм².

Определен состав покрытия сплавом Zn-Pb, полученного из электролита предложенного состава. В сплаве содержится от 1,2 до 7,5% Pb. Выход сплава по току составляет 77%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев В.Н. А. с. СССР № 411159. 1974.
2. Поветкин В.В., Данчук Л.Н. Патент РФ № 2118671. 1997.
3. Хансен Н. Андерко, К. / Структура двойных сплавов. М: Металлургия. 1982. Т. 2.
4. Медведев Г.И., Макрушин Н.А., Дубенков А.Н. // Ж.П.Х. 2002. Т. 75. № 11. С. 1834-1838.
5. Нечаев Е.А., Кукрин В.П. Итоги науки и техники. Электрохимия. М: 1989. Т. 29. С. 93-152.

Виктория Викторовна КРАЙНИК —
преподаватель кафедры химии
kraunikvika@mail.ru

Людмила Анатольевна ЖУРАВЛЕВА —
доцент кафедры химии,
кандидат химических наук
zhlaLA@yandex.ru

Сургутский государственный университет ХМАО-Югры

УДК 543.23:542.943.7:544.142.3

ВЫБОР МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ

SELECTION OF MODEL SYSTEM FOR ANTIOXIDANTS TESTING

АННОТАЦИЯ. Исследована кинетика окисления водно-липидного субстрата в присутствии комплексов меди (II) с аминокислотами. На основании полученных данных выбрана модельная система тестирования антиоксидантов. Отмечены особенности механизма действия природного ингибитора α -токоферола при водно-эмульсионном окислении.

SUMMARY. The water-lipid oxidation kinetics has been studied of copper (II) complexes with amino acids depending on ligand nature. Model system for antioxidants testing has been chosen. Features of the mechanism of α -tocopherol were determined in water-lipid oxidation in the presence of copper (II) complexes with α -alanine as a catalyst.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Окисление липидов, антиоксиданты, комплексы меди с аминокислотами.

KEY WORDS. Lipid oxidation, antioxidants, copper complexes with amino acids.

Поиск эффективных антиоксидантов является актуальным для пищевой и фармацевтической промышленности, медицины. Многочисленные исследования показали, что нарушение регуляции перекисного окисления липидов биомембран лежит в основе развития ряда заболеваний и патологий, способствует старению организма [1], [2], [3]. Поэтому в настоящее время в медицине большое внимание уделяется антиоксидантотерапии, как профилактическому методу снижения стрессовой чувствительности, улучшения адаптации к неблагоприятным воздействиям окружающей среды, а также лечебного средства в совокупности