

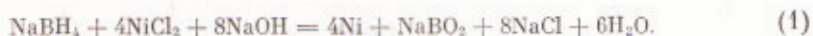
М. В. ИВАНОВ, К. М. ГОРБУНОВА, А. А. НИКИФОРОВА, В. П. ЩЕРЕДИН

**О МЕХАНИЗМЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ  
БОРОГИДРИДА НАТРИЯ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
НИКЕЛЬ-БОР-ПОКРЫТИЙ**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 9 II 1971)

Исследование механизма реакций, протекающих при образовании никель-бор-покрытий с помощью борогидрида натрия, представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Установление природы этого сложного каталитического процесса должно способствовать выявлению общих закономерностей реакций получения металлов и сплавов с использованием различных восстановителей, тем самым содействуя решению практически важных задач, связанных с получением борсодержащих покрытий с заранее заданными свойствами. Имеющиеся к настоящему времени сведения о механизме восстановительного действия борогидрида натрия крайне малочисленны; они ограничиваются приведением суммарных уравнений, дающих лишь представления о конечных продуктах реакций и не отражающих механизма их протекания<sup>(1,2)</sup>.

Согласно этим представлениям восстановление никеля протекает в соответствии со следующим уравнением:



Как видно из этого уравнения, одна молекула борогидрида приводит к восстановлению четырех ионов никеля, т. е. все гидрид-ионы из молекулы борогидрида при восстановлении никеля окисляются до протонов. Восстановление бора рассматривается в цитированных работах с различных точек зрения. Так, К. Ланг<sup>(1)</sup> предполагает, что восстановление бора протекает при непосредственном образовании бориды никеля  $\text{Ni}_2\text{B}$  и выделении водорода



При этом только три из четырех гидридных ионов молекулы борогидрида окисляются до протонов.

В работе А. Ю. Прокопчика с сотрудниками<sup>(2)</sup> реакция восстановления бора рассматривается в согласии с представлениями, развитыми К. Н. Мочаловым<sup>(3)</sup> применительно к образованию порошкообразного никель-бор-катализатора



Как видно, в основе приведенных выше уравнений (1) и (2) лежит гипотеза о том, что атомарный водород является промежуточным продуктом окисления гидрид-иона, способным к дальнейшему восстановлению ионов никеля с превращением в протон. Вместе с тем, эта гипотеза, принимая во внимание данные, относящиеся к восстановлению металлов гипофос-

фитом натрия, вызывает серьезные возражения. Как было экспериментально установлено (<sup>4</sup>), водород из молекулы гипофосфита в ходе восстановления окисляется лишь до атомарного состояния. Полученные данные были использованы для построения достаточно обоснованной картины процесса химического никелирования с помощью гипофосфита (<sup>5-7</sup>).

Учитывая эти представления, а также результаты исследования механизма гидролиза борогидрида в щелочной среде (<sup>8</sup>), схему реакций, приводящих к образованию никель-бор-покрытий, можно представить в следующем виде. Первая стадия процесса — реакция взаимодействия борогидрида с водой, соответствующая уравнению



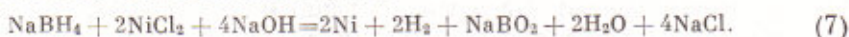
Электроны, образующиеся при протекании реакции (4), расходуются на восстановление ионов никеля на каталитической поверхности



Суммарная реакция восстановления ионов никеля может быть выражена уравнением



и соответственно для щелочной среды



Уравнения (6) и (7) показывают, что одна молекула борогидрида приводит к восстановлению двух ионов никеля. Согласно этим уравнениям, атомарный водород, образующийся при разложении борогидрида, выделяется в виде молекулярного газа, т. е. участия в восстановлении никеля не принимает. Подкисление раствора осуществляется только за счет протонов воды.

Восстановление бора происходит в соответствии со схемой, описанной в работе (<sup>3</sup>), путем каталитического распада борогидрида



Этой реакции благоприятствует снижение величины рН, происходящее у каталитической поверхности вследствие протекания реакций (6) и (7).

Следует отметить, что наряду с использованием электронов, образующихся по реакции (4), на восстановление никеля они потребляются также и на восстановление протонов воды. Такого рода течение реакции гидролиза должно завершаться образованием борат-ионов и удвоенного количества газообразного водорода



Имеющиеся в литературе экспериментальные данные о закономерностях протекания процесса образования борсодержащих никелевых покрытий не позволяют прийти к однозначному заключению о справедливости схем механизма, описанных в литературе или предложенной в настоящей работе.

Для установления механизма процесса был применен масс-спектрометрический метод анализа изотопного состава водорода, образующегося при протекании реакций в тяжелой воде. Согласно схемам, представленным в литературе, восстановление никеля (уравнение 1) не приводит к изменению состава газа, выделяющегося при гидролизе  $\text{NaBH}_4$  в  $\text{D}_2\text{O}$ ,



который, как это видно из уравнения (9), должен включать 50% дейтерия. В случае же протекания процесса восстановления никеля по схеме, предложенной в настоящей работе (уравнение 7), газ должен оказаться обогащенным легким изотопом, т. е. водородом из молекулы борогидрида.

Исследования проводили с использованием раствора, приготовленного на воде с 99,7% D<sub>2</sub>O и содержащего (г/л): NiCO<sub>3</sub> 13, NaOD-41, этилендиамина (70% водный раствор) 86 мл/л, NaBH<sub>4</sub> 0,8 при температуре 95° и рН 14. Объем раствора 20 мл; отношение покрываемой поверхности медного образца к объему раствора составляло 4 дм<sup>2</sup>/л. Выделяющийся в ходе процесса водород пропускали через ловушку, охлаждаемую жидким азотом, и собирали в предварительно откачанные ампулы.

Изотопный состав водорода определяли с помощью масс-спектрометра МИ-1311 при токе эмиссии 1 ма, ионизирующем напряжении 40 в и ускоряющем напряжении 3 кв. Абсолютная ошибка в определении изотопного состава газа не превышала 1,5—2,0%. Предварительно было установлено отсутствие обмена водорода борогидрида с дейтерием воды и наличие обмена дейтерия воды с атомами водорода из связи N—H-этилендиамина и из воды, введенной в раствор с последним.

Таблица 1

№ опыта	Экспериментальные данные, мг			Схема механизма	Содержание дейтерия в водороде, %		Отклонение от данных масс-спектрометрического анализа
	израсходовано NaBH <sub>4</sub>	восстановлено			по расчетным данным	по данным масс-спектрометрич. анализа	
		Ni	B				
1	16,2	26,37	1,53	(1)	38,2	} 15,5	147
				(2)	33,9		119
2	16,1	25,42	1,48	Наст. работа	16,4	} 16,1	5,8
				(1)	38,3		138
3	16,6	25,61	1,49	(2)	34,1	} 19,0	112
				Наст. работа	17,4		8,1
				(1)	38,5		103
				(2)	34,5		81,5
				Наст. работа	18,4		3,2

Результаты масс-спектрометрических исследований представлены в табл. 1. В этой же таблице сопоставлены данные о содержании дейтерия в выделяющемся водороде, рассчитанные согласно описанной выше схеме и схемам, предложенным в работах (1, 2). Расчет проводили на основе экспериментальных данных о количестве израсходованного борогидрида, количестве полученного никель-бор-сплава и содержании в нем бора с введением поправки на изотопный обмен, обусловленный присутствием водного раствора этилендиамина.

Из табл. 1 видно, что в случае использования схемы механизма, описанной в настоящей работе, наблюдается лишь незначительное отклонение расчетных данных от результатов масс-спектрометрического анализа. Величины же, рассчитанные на основе других механизмов, в которых допускается участие в восстановлении никеля и атомарного водорода, существенно превышают экспериментально найденные.

Таким образом, проведенное масс-спектрометрическое исследование подтвердило предлагаемую схему механизма процесса образования никель-бор-покрытий с помощью NaBH<sub>4</sub>, согласно которой атомарный водород, образующийся при разложении борогидрид-иона в восстановлении участия не принимает.

Полученные результаты должны существенно способствовать разработке методов рационального управления сложным каталитическим про-

цессом получения борсодержащих покрытий. Есть основания также полагать, что установленный в настоящем исследовании механизм восстановительного действия борогидрида может оказаться полезным и при анализе вопроса о реакционной способности различных соединений, включающих гидридный водород.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
4 II 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Lang, *Galvanotechnik*, **56**, № 6, 347 (1965); *Metalloberfläche*, **19**, № 8, 257 (1965); *Electroplating and Metal Finish.*, **19**, № 3, 86 (1966). <sup>2</sup> А. Ю. Прокопчик, Я. И. Вальсгюнене и др., *Защита металлов*, **6**, № 5, 517 (1970). <sup>3</sup> К. Н. Мочалов, Н. В. Тремасов, Х. В. Шифрин, *Тр. Казанского хим.-технол. инст.* в. 33, 95 (1964). <sup>4</sup> А. А. Сутягина, К. М. Горбунова, М. П. Глазунов, *ДАН*, **147**, № 5, 1133 (1962); *ЖФХ*, **37**, № 9, 2022 (1963); *ЖФХ*, **37**, № 10, 2214 (1963). <sup>5</sup> В. М. Lukes, *Plating.*, **51**, 969 (1964). <sup>6</sup> Т. В. Ивановская, К. М. Горбунова, *Защита металлов*, № 2, 477 (1966). <sup>7</sup> А. А. Никифорова, Г. А. Садаков, *Электрохимия*, **3**, № 10, 1207 (1967). <sup>8</sup> В. И. Михеева, В. Ю. Сурс, *ДАН*, **93**, № 1, 67 (1953).