NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA ANION NỀN ĐẾN ĐỘ ĐỆM VÀ PH TẠO KẾT TỦA HIDROXIT TỪ DUNG DỊCH MẠ ĐIỆN NIKEN CHỨA GLIXIN

A STUDY ON THE INFLUENCE OF BACKGROUND ANIONS ON THE BUFFER CAPACITY AND PH OF HYDROXIDE PRECIPITATE FORMATION FROM BATHS OF GLYCINE-CONTAINING ELECTROLYTES FOR ELECTROPLATING NICKEL

Vũ Thị Duyên, Đinh Văn Tạc

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng

Email: dvt43cb@yahoo.com

TÓM TẮT

Ảnh hưởng của các tác nhân nền (NaCl, Na_2SO_4, NaAc) đến độ đệm và pH tạo kết tủa niken hidroxit (pH_h) từ dung dịch mạ điện niken chứa glixin đã được nghiên cứu. Chứng minh được anion nền thông qua sự tạo phức với ion niken có thể đẩy vùng đệm cực đại của glixin về phía môi trường kiềm đồng thời làm tăng giới hạn pH làm việc bình thường của dung dịch mạ điện niken (pH_h). Trong trường hợp anion nền có tính chất đệm (Ac^-, SO_4^{2-}), sự có mặt của chúng có thể dẫn đến việc xuất hiện độ đệm cực đại mới hoặc làm tăng đáng kể giá trị độ đệm cực đại của dung dịch chứa glixin. Xác định được bản chất hóa học của kết tủa tạo thành trong dung dịch mạ điện niken tại pH = pH_h. Chứng minh được khi tăng pH của dung dịch mạ điện niken đến giá trị pH = pH_h trong dung dịch hình thành kết tủa hidroxit $Ni(OH)_2$ hoặc muối bazơ $Ni(OH)_n(SO_4)_xCl_{2-n-2x}$.

Từ khóa: độ đệm; pH tạo kết tủa hidroxit; dung dịch mạ điện niken chứa glixin; anion nền

ABSTRACT

The influence of the background agents (NaCl, Na_2SO_4, NaAc) on the buffer capacity and pH of nickel hydroxide precipitate formation (pH_h) from baths of glycine-containing electrolytes for electroplating nickel was studied. It was shown that the background anions through complex formation with nickel ions can shift the position of the maximum buffer to the ankaline and increase the normal operating range for pH of glycine-containing electrolytes for electroplating nickel. When the background anions act as a buffer system (Ac^-, SO_4^{2-}), their presence can lead to the appearance of a new maximum buffer or significantly increase the maximum value of the buffer of glicine solution. The nature of precipitates formed in these electrolytes when pH_h is reached is determined. Also, hydroxide precipitates are found to be pure $Ni(OH)_2$ or basic salt $Ni(OH)_n(SO_4)_xCl_{2-n-2x}$.

Key words: Buffer capacity; pH of hydroxide precipitate formation; Glycine-containing electrolytes for electroplating nickel; background anion

1. Đặt vấn đề

Phương pháp mạ điện niken được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp để tạo ra những sản phẩm bao phủ bề mặt niken bền, đẹp với khả năng chống ăn mòn cao, khả năng chịu lực tốt. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là luôn kèm theo quá trình phụ giải phóng khí hidro trên bề mặt catot. Sự thiếu hụt H^+ do tham gia vào quá trình điện phân khiến cho nồng độ OH^- ở khu vực catot tăng đột ngột, đặc biệt khi sử dụng dòng điện có cường độ lớn. Điều này không chỉ làm giảm hiệu suất của quá trình khử điện hóa ion Ni^{2+} thành Ni, mà trong một số trường hợp khi pH ở vùng catôt vượt qua giá trị pH tạo hidroxit ($pH_s > pH_h$) thì sản phẩm tạo thành sẽ bị lẫn tạp chất, do đó làm giảm chất lượng sản phẩm lớp mạ [1].

Để khắc phục vấn đề trên, người ta đưa vào thành phần dung dịch mạ điện niken các chất có tính chất đệm nhằm giữ cho pH của dung dịch thay đổi không đáng kể trong quá trình điện phân. Chất đệm đầu tiên được sử dụng đối với dung dịch mạ điện niken là axit boric (dung dịch Watts) [2]. Năm 1967, Kudryavtsev và các đồng nghiệp đã đề nghị thay axit boric bằng glixin, đệm năng của chúng ở vùng pH = 5-6,5 cao gấp hàng chục lần so với dung dịch mạ chứa axit boric tương ứng [3]. Nhóm tác giả Sotskai [4] đã chứng minh

dung dịch mạ điện niken chứa glixin trong trường hợp nồng độ lớn $C_{HGly}>6C_{Ni}$ còn xuất hiện thêm độ đệm cực đại ở môi trường kiềm. Ngoài ra, sự có mặt của glixin ở nồng độ cao còn làm tăng đáng kể giá trị pH tạo thành hidroxit từ dung dịch mạ điện niken [5].

Thông thường ngoài thành phần chính là muối niken và chất đệm, dung dịch mạ điện niken còn chứa các chất nền có tác dụng làm tăng khả năng dẫn điện của dung dịch và giữ cố định lực ion. Ngoài ra, các anion nền còn có thể cũng có tính chất đệm, hoặc có khả năng phản ứng với ion niken tạo phức chất ảnh hưởng tới pH tạo thành kết tủa hidroxit niken [5].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của anion nền đến độ đệm và pH tạo thành kết tủa hidroxit niken từ dung dịch mạ điện niken chứa glixin.

2. Phương pháp nghiên cứu

Độ đệm được xác định bằng phương pháp chuẩn độ điện thế. Nội dung của phương pháp như sau: nhỏ từ từ dung dịch HCl 1,0 M hoặc NaOH 1,0 M vào bình đựng 20 ml dung dịch mạ điện niken có thành phần: $NiCl_2$ 0,08 M + HGly 0,2 M và một trong ba chất nền: NaCl, Na_2SO_4, NaAc. Nồng độ chất nền được lấy sao cho lực ion của dung dịch bằng 2, tức là $C_{NaCl} = C_{NaAc}$ = 1,8 M; C_{Na2SO4} = 0,6 M. Dung dịch trong quá trình chuẩn độ được khuấy bằng máy khuấy từ. Giá trị pH của dung dịch được đo bằng máy universal ionomer EV-74 (độ chính xác ±0,05). Độ đệm được tính theo công thức:

$$\beta = \pm \frac{C_0 \cdot V_0}{V \cdot \Delta pH}$$

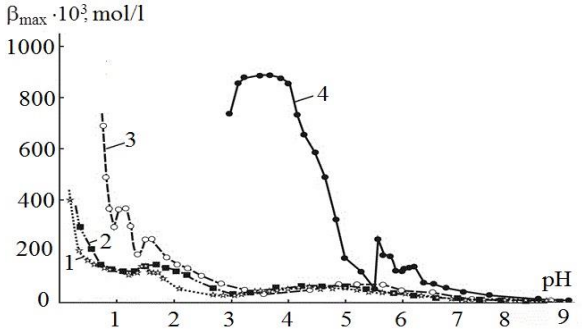
Trong đó β là độ đệm (mol/l); ΔpH là hiệu giá trị pH của dung dịch mạ điện niken trước và sau khi thêm vào V ml dung dịch này V_0 ml dung dịch chất chuẩn độ với nồng độ C_0M.

pH tạo kết tủa hidroxit niken được xác định bằng cách nhỏ từ từ dung dịch NaOH 1M hoặc NaOH 0,1M vào dung dịch mạ niken chứa $NiCl_2$ 0,08M; nồng độ glixin thay đổi từ 0,02M đến 0,48M và một trong ba chất nền: NaCl, Na_2SO_4, NaAc với nồng độ $C_{NaCl} = C_{NaAc}$ = 2M; C_{Na2SO4} = 0,67M. Giá trị pH đo bằng máy Universal ionomer EV-74 tại thời điểm dung dịch vẩn đục được xác định là pH tạo thành kết tủa hidroxit niken.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của anion nền đến độ đệm của dung dịch mạ điện niken

Trong bài báo [4] các tác giả đã chứng minh đối với dung dịch mạ điện niken có thành phần 0,08M $NiCl_2$ + 0,2M HGly đường phụ



Hình 1. *Sự phụ thuộc của độ đệm vào pH của dung dịch mạ điện niken với thành phần: 0,08M $NiCl_2$ + 0,2M HGly + xM NaL (1 –không nền; 2 – nền clorua; 3 – nền sunfat; 4 – nền axetat)*

thuộc của độ đệm vào pH có 2 cực đại ở khoảng pH ~ 2-3 và vùng gần trung tính pH ~ 6. Thêm vào dung dịch mạ điện niken chứa glixin các chất nền:

NaAc, Na_2SO_4, NaCl, khảo sát tính chất đệm của

Bảng 1. *Ảnh hưởng của bản chất anion nền đến vị trí, giá trị của độ đệm cực đại ở vùng trung tính*

Nền	Không nền	Cl^-	SO_4^{2-}	Ac^-
pH_{max}	5,58	5,64	6,20	6,70
$\beta_{max} \cdot 10^3$, mol/l	65,4	67,9	70,3	244,6

chúng và so sánh với dung dịch không nền. Quan sát thấy độ đệm cực đại trải rộng ở vùng trung tính dịch chuyển dần về phía có pH lớn khi chuyển từ dung dịch không nền sang dung dịch nền clorua, nền sunfat và nền axetat (hình 1). Giá trị độ đệm cực đại này tăng dần theo thứ tự: dung dịch không nền < nền clorua < nền sunfat < nền

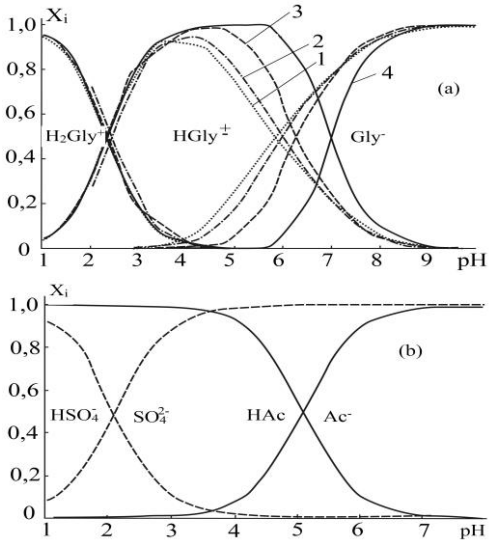
axetat (bảng 1).Trong khi vị trí và giá trị của độ đệm cực đại ở môi trường axit lại thay đổi rất ít, gần như không phụ thuộc vào bản chất của chất nền. Đối với dung dịch nền sunfat và nền axetat ngoài 2 cực đại độ đệm đặc trưng cho dung dịch mạ điện chứa glixin còn xuất hiện thêm một cực đại khác: đối với sunfat ở pH ~2, đối với axetat pH~5.

Để giải thích các kết quả thu được, chúng tôi đã tiến hành phân tích nhiệt động các cân bằng ion trong dung dịch, cùng với việc sử dụng các phương trình bảo toàn khối lượng, điều kiện trung hòa về điện. Các hằng số cân bằng được đưa ra trong bảng 2. Trên cơ sở đó thu được sự phụ thuộc của phần trăm các dạng tồn tại của glixin, ion nền vào pH (Hình 2).

Bảng 2. *Các hằng số cân bằng trong dung dịch mạ điện niken chứa glixin nền clorua, sunfat và axetat (I=0) [6,7]*

Cân bằng	lg K_i	Cân bằng	lg k_i
$H^+ + Gly^- = HGly^\pm$	9,78	$H^+ + Ac^- = HAc$	4,75
$H^+ + HGly^\pm = H_2Gly^+$	2,36	$Ni^{2+} + Ac^- = NiAc^+$	1,43
$Ni^{2+} + Gly^- = NiGly^+$	6,16	$Ni^{2+} + 2Ac^- = NiAc_2$	2,12
$Ni^{2+} + 2Gly^- = NiGly_2$	11,11	$H^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow HSO_4^-$	1,92
$Ni^{2+} + 3Gly^- = NiGly_3^-$	14,43	$H^+ + HSO_4^- \leftrightarrow H_2SO_4$	-3,00
$H^+ + Cl^- \leftrightarrow HCl$	-7,00	$Ni^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow NiSO_4^0$	2,32
$Ni^{2+} + Cl^- \leftrightarrow NiCl^+$	-0,69	$Ni^{2+} + OH^- = NiOH^+$	4,97
$Ni^{2+} + 2Cl^- \leftrightarrow NiCl_2^0$	-1,89		

Chúng ta đều biết đối với dung dịch đệm truyền thống đơn giản, độ đệm cực đại sẽ tìm thấy ở tại giá trị pH = pK_a khi nồng độ của chất nhường proton và nhận proton bằng nhau. Glixin có 2 hằng số axit là pK_{a1} = 2,35 và pK_{a2} = 9,78, dung dịch của chúng sẽ có 2 cực đại độ đệm tại các giá trị pH = pK_a tương ứng với đẳng thức $[H_2Gly^+] = [HGly^\pm]$ và $[HGly^\pm] = [Gly^-]$. Tuy nhiên, trong dung dịch mạ điện niken do quá trình tạo phức với ion niken nên một phần anion glixin (Gly^-) sẽ nằm trong phức chất. Đã chứng minh được khi nồng độ $HGly^\pm$ bằng nồng độ anion Gly^-nằm trong phức chất thì xuất hiện độ đệm cực đại gần vùng trung tính [2]. Đối với dung dịch mạ điện niken chứa chất nền sự cạnh tranh tạo phức với ion niken giữa anion nền và anion glixin dẫn đến sự dịch chuyển khoảng pH nơi thỏa mãn đẳng thức $[HGly^\pm] = [Gly^-]_{tạo\ phức}$



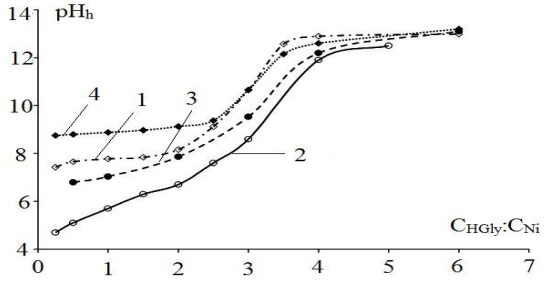
Hình 2. *Giản đồ phân bố các dạng tồn tại của glixin (a) và sunfat, axetat (b) trong dung dịch mạ điện niken thành phần 0,08M $NiCl_2$ + 0,2M HGly + xM NaL (kí hiệu như hình 1)*

(Hình 2a). Phức chất tạo bởi anion nền và ion

niken càng bền, nồng độ anion nền càng lớn thì sự dịch chuyển càng rõ rệt. Chính vì vậy, khi chuyển từ dung dịch không nền sang dung dịch nền clorua, nền sunfat và nền axetat độ đệm cực đại ở vùng trung tính dịch chuyển về phía môi trường kiềm. Độ đệm cực đại đặc trưng cho dung dịch nền axetat ở pH = 5 và sunfat ở pH = 2 được giải thích là do cân bằng của chất nền axetic – axetat và sunfuric – sunfat. Tại các giá trị pH này [HAc] = [Ac^-] và [HSO_4^-] = [SO_4^{2-}] (Hình 2b).

3.2. Ảnh hưởng của anion nền đến pH tạo kết tủa hidroxit từ dung dịch mạ điện niken

Sự phụ thuộc của pH tạo kết tủa hidroxit (pH_h) vào tỉ số nồng độ glixin và niken (C_{HGly}:C_{Ni}) của dung dịch nền clorua, sunfat, axetat được biểu diễn trên hình 3. Kết quả thu được cho thấy ảnh hưởng của anion nền lên pH_h



***Hình 3**. Sự phụ thuộc của pH_h vào tỉ số nồng độ glixin và niken đối với dung dịch mạ điện niken có thành phần 0,08M $NiCl_2$ + 0,08xM HGly + NaL. (kí hiệu xem hình 1)*

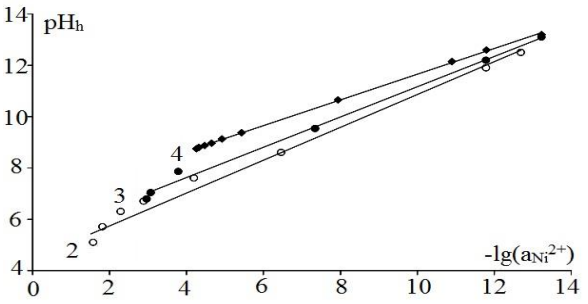
phụ thuộc vào tỉ số nồng độ glixin và niken. Khi tỉ số nồng độ glixin và niken nhỏ tại cùng một tỉ số C_{HGly}:C_{Ni} giá trị pH_h tăng theo thứ tự: nền clorua < nền sunfat < không nền < nền axetat. Khi tỉ số nồng độ glixin và niken lớn ảnh hưởng của bản chất anion nền đến pH_h có thể bỏ qua.

Theo định nghĩa pH_h là giá trị pH của môi trường, tại đó tạo thành hidroxit hoặc muối bazơ của kim loại ($Ni(OH)_nA_{2-n}$). Tích số tan (Tt) của hợp chất ít tan này bằng: $Tt = a_{Ni^{2+}} a_{OH^-}^n a_{A^-}^{2-n}$, suy ra

$$pH_h = -\frac{1}{n}\lg a_{Ni^{2+}} + pK_w + \frac{1}{n}\lg Tt + \left(1-\frac{2}{n}\right)\lg a_{A^-}, \quad (1)$$

ở đây K_w – tích số ion của nước; a_{Ni}^{2+}; a_{OH^-}; a_{A^-} - hoạt độ của ion niken, hidroxo và anion A^- tương ứng.

Như vậy, giá trị của pH_h được xác định bởi nồng độ tự do của ion Ni^{2+}. Nồng độ Ni^{2+} càng nhỏ thì pH_h càng lớn. Sự tạo phức của anion nền với ion niken dẫn đến nồng độ Ni^{2+} giảm xuống và về nguyên tắc sẽ làm tăng pH_h. Tuy nhiên, kết quả thực nghiệm chỉ quan sát thấy sự tăng pH_h ở dung dịch nền axetat khi tỉ số nồng độ C_{HGly}:C_{Ni} nhỏ. Nguyên nhân nào dẫn đến sự giảm pH_h khi thêm vào dung dịch mạ điện niken các anion Cl^- và SO_4^{2-} trong khi chúng cũng có khả năng tạo phức với ion niken như anion axetat? Để giải thích điều này chúng tôi tiến hành xác định thành phần hóa học của hợp chất ít tan tạo thành tại pH = pH_h bằng cách xây dựng sự phụ thuộc pH_h vào ($-\lg a_{Ni}^{2+}$) [8,9] (hình 4). Kết quả cho thấy, đối với tất cả các dung dịch nghiên cứu giữa pH_h và ($-\lg a_{Ni}^{2+}$) có sự phụ thuộc tuyến tính, tuy nhiên các thông số thu được từ các đường thẳng phụ thuộc pH_h -



***Hình 4**. Sự phụ thuộc của pH_h vào ($-\lg a_{Ni}^{2+}$) đối với dung dịch mạ điện niken có thành phần 0,08M $NiCl_2$ + 0,08xM HGly + NaL. (kí hiệu xem hình 1)*

($-\lg a_{Ni}^{2+}$) đối với các dung dịch có thành phần anion nền khác nhau lại khác nhau, tức là bản chất hóa học của hợp chất ít tan tạo thành phụ thuộc vào bản chất của các anion nền có mặt trong dung dịch.

Đối với dung dịch nền axetat xác định được n = 2, có nghĩa tạo thành $Ni(OH)_2$; đối với dung dịch nền clorua n = 1,5, suy ra công thức chung của hợp chất ít tan là $Ni(OH)_{1,5}A_{0,5}$ với A – là anion thỏa mãn điều kiện: nồng độ của chúng không thay đổi khi thay đổi tỉ số C_{HGly}:C_{Ni} (vì thu được đường

thẳng phụ thuộc pH_h - ($-lga_{Ni^{2+}}$)). Điều kiện này đối với dung dịch khảo sát chỉ thỏa mãn với anion Cl^- được phân li ra từ muối $NiCl_2$ và chất nền NaCl và có nghĩa tạo thành $Ni(OH)_{1,5}Cl_{0,5}$; đối với dung dịch nền sunfat n = 1,7, công thức kết tủa có thể là $Ni(OH)_{1,7}(SO_4)_{0,15}$ hoặc $Ni(OH)_{1,7}(SO_4)_xCl_{0,3-2x}$.

Thay đổi thành phần hóa học của kết tủa có thể khiến cho pH_h giảm xuống nhờ thay đổi giá trị 1/n hoặc nhờ thay đổi tích số tan Tt (theo công thức (1)). Tuy nhiên giá trị thực nghiệm Tt của hợp chất ít tan tạo thành tại pH = pH_h không khác nhau nhiều và gần bằng giá trị Tt của $Ni(OH)_2$ được tra cứu trong từ điển [10]. lg(Tt) = -14,89. Theo lí thuyết sự có mặt của clo trong muối bazơ sẽ khiến cho độ tan của muối tăng lên không đáng kể. Ở đây trong giới hạn sai số cho phép của phép đo thực nghiệm đại lượng này gần như không phụ thuộc vào thành phần clo trong kết tủa. Do đó, có thể kết luận nguyên nhân chính làm giảm pH_h của niken trong dung dịch nền sunfat và clorua liên quan đến sự thay đổi của hệ số 1/n.

Khi nồng độ glixin đủ lớn thì phần lớn niken tồn tại ở dạng phức chất cao nhất với glixin $NiGly_3^-$, ảnh hưởng của anion nền lên quá trình tạo phức không còn quan trọng nữa. Giá trị thấp của pH_h đối với dung dịch clorua có thể được giải thích do tạo thành muối bazơ $Ni(OH)_{1,5}Cl_{0,5}$ chứa hàm lượng clo cao.

4. Kết luận

Anion nền nhờ khả năng cạnh tranh tạo phức với ion niken có thể đẩy vùng đệm cực đại của glixin về phía môi trường kiềm, đồng thời làm tăng giới hạn pH làm việc bình thường của dung dịch mạ điện niken (pH_h).

Trong trường hợp anion nền có tính chất đệm thì sự có mặt của chúng có thể làm xuất hiện vùng đệm cực đại mới tại pH = pK_a (Ac^- tại pH ~ 5; SO_4^{2-} tại pH ~2) hoặc làm tăng đáng kể giá trị độ đệm cực đại của glixin (SO_4^{2-} - tăng cực đại của glixin ở vùng axit; Ac^- tăng cực đại của glixin ở cùng trung tính).

Anion nền vô cơ cùng với ion OH^- có khả năng tham gia tạo kết tủa là muối bazơ ($Ni(OH)_n(SO_4)_xCl_{2-n-2x}$) và có thể làm giảm pH_h của dung dịch.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Кудрявцев Н.Т. (1979), Электролитические покрытия металлами. М.: Химия.

[2] Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т. (1953) Основы гальваностегии. М.: Металлургиздат.

[3] Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Пшилусски Я.Б. (1967), Электролитическое покрытие никелем при высоких плотностях тока, Электрохимия, 3(4), 447-453.

[4] Долгих О.В., Ву Тхи Зуен, Соцкая Н.В (2009), Влияние ионов никеля на буферную емкость водных растворов глицина, Журнал физической химии, 83 (3), 462-467.

[5] Ву Тхи Зуен, Долгих О.В., Соцкая Н.В. (2011), Влияние состава электролита на значение pH гидратообразования никеля, Журнал физической химии, 85(6), 1173-1177.

[6] С.Пб.: АНО НПО "Профессионал" (2004), Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов.

[7] Лурье Ю.Ю (1989), Справочник по аналитической химии. М.: Химия.

[8] Ротинян А.Л., Хейфец В.Л., Козич Е.С. и др. (1954), Состав трудно растворимых соединений никеля, осаждаемых щелочью из сульфатного раствора, и стандартные изобарные потенциалы их образования, Журнал общей химии. 24(8). 1294-1302.

[9] Хейфец В.Л., Ротинян А.Л., Козич Е.С. и др. (1954), Состав трудно растворимых соединений, осаждаемых щелочью из растворов солей никеля в присутствии борной кислоты, Журнал общей химии. 24(9), 1486-1490.

[10] Лурье Ю.Ю.(1989) Справочник по аналитической химии. М.: Химия.