

ISSN 1991-3494

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Ш Ы С Ы

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

THE BULLETIN

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С 1944 ГОДА
PUBLISHED SINCE 1944

4

АЛМАТЫ
АЛМАТЫ
ALMATY

2015

ШІЛДЕ
ИЮЛЬ
JULY

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі

М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Айтхожина Н.А.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Байпақов К.М.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Байтулин И.О.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Берсімбаев Р.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Газалиев А.М.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Дүйсенбеков З.Д.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Елешев Р.Е.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Қалменов Т.Ш.**; фил. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Нысанбаев А.Н.**; экон. ғ. докторы, проф., ҰҒА академигі **Сатубалдин С.С.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбжанов Х.М.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбішев М.Е.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбішева З.С.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Абсадықов Б.Н.** (бас редактордың орынбасары); а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баймұқанов Д.А.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Байтанаев Б.А.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Давлетов А.Е.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Қалимолдаев М.Н.**; геогр. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Медеу А.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Огарь Н.П.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Таткеева Г.Г.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Үмбетаев И.**

Р е д а к ц и я к е ñ е с і :

Ресей ҒА академигі **Велихов Е.П.** (Ресей); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Гашимзаде Ф.** (Әзірбайжан); Украинаның ҰҒА академигі **Гончарук В.В.** (Украина); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Джрбашян Р.Т.** (Армения); Ресей ҒА академигі **Лаверов Н.П.** (Ресей); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Москаленко С.** (Молдова); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Рудик В.** (Молдова); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Сагян А.С.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Тодераш И.** (Молдова); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Якубова М.М.** (Тәжікстан); Молдова Республикасының ҰҒА корр. мүшесі **Лупашку Ф.** (Молдова); техн. ғ. докторы, профессор **Абиев Р.Ш.** (Ресей); техн. ғ. докторы, профессор **Аврамов К.В.** (Украина); мед. ғ. докторы, профессор **Юрген Аппель** (Германия); мед. ғ. докторы, профессор **Иозеф Банас** (Польша); техн. ғ. докторы, профессор **Гарабаджиу** (Ресей); доктор PhD, профессор **Ивахненко О.П.** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Изабелла Новак** (Польша); хим. ғ. докторы, профессор **Полещук О.Х.** (Ресей); хим. ғ. докторы, профессор **Поняев А.И.** (Ресей); профессор **Мохд Хасан Селамат** (Малайзия); техн. ғ. докторы, профессор **Хрипунов Г.С.** (Украина)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **Н.А. Айтхожина**; доктор ист. наук, проф., академик НАН РК **К.М. Байпаков**; доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **И.О. Байтулин**; доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **Р.И. Берсимбаев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор с.-х. наук, проф., академик НАН РК **З.Д. Дюсенбеков**; доктор сельскохоз. наук, проф., академик НАН РК **Р.Е. Елешев**; доктор физ.-мат. наук, проф., академик НАН РК **Т.Ш. Кальменов**; доктор фил. наук, проф., академик НАН РК **А.Н. Нысанбаев**; доктор экон. наук, проф., академик НАН РК **С.С. Сатубалдин**; доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.М. Абжанов**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Е. Абишев**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **З.С. Абишева**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Б.Н. Абсадыков** (заместитель главного редактора); доктор с.-х. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Д.А. Баймуканов**; доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Б.А. Байтанаев**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Е. Давлетов**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Н. Калимолдаев**; доктор геогр. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А. Медеу**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор биол. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Н.П. Огарь**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Г.Г. Таткеева**; доктор сельскохоз. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **И. Умбетаев**

Редакционный совет:

академик РАН **Е.П. Велихов** (Россия); академик НАН Азербайджанской Республики **Ф. Гашимзаде** (Азербайджан); академик НАН Украины **В.В. Гончарук** (Украина); академик НАН Республики Армения **Р.Т. Джрбашян** (Армения); академик РАН **Н.П. Лаверов** (Россия); академик НАН Республики Молдова **С. Москаленко** (Молдова); академик НАН Республики Молдова **В. Рудик** (Молдова); академик НАН Республики Армения **А.С. Сагиян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **И. Тодераш** (Молдова); академик НАН Республики Таджикистан **М.М. Якубова** (Таджикистан); член-корреспондент НАН Республики Молдова **Ф. Лупашку** (Молдова); д.т.н., профессор **Р.Ш. Абиев** (Россия); д.т.н., профессор **К.В. Аврамов** (Украина); д.м.н., профессор **Юрген Аппель** (Германия); д.м.н., профессор **Иозеф Банас** (Польша); д.т.н., профессор **А.В. Гарабаджиу** (Россия); доктор PhD, профессор **О.П. Ивахненко** (Великобритания); д.х.н., профессор **Изабелла Новак** (Польша); д.х.н., профессор **О.Х. Полещук** (Россия); д.х.н., профессор **А.И. Поняев** (Россия); профессор **Мохд Хасан Селамат** (Малайзия); д.т.н., профессор **Г.С. Хрипунов** (Украина)

«Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан». ISSN 1991-3494

Собственник: РОО «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №5551-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18.

www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

N.A. Aitkhozhina, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **K.M. Baipakov**, dr. hist. sc., prof., academician of NAS RK; **I.O. Baitulin**, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **R.I. Bersimbayev**, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Z.D. Dyusenbekov**, dr. agr. sc., prof., academician of NAS RK; **R.Ye. Yeleshev**, dr. agr. sc., prof., academician of NAS RK; **T.Sh. Kalmenov**, dr. phys. math. sc., prof., academician of NAS RK; **A.N. Nysanbayev**, dr. phil. sc., prof., academician of NAS RK; **S.S. Satubaldin**, dr. econ. sc., prof., academician of NAS RK; **Kh.M. Abzhanov**, dr. hist. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Ye. Abishev**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.S. Abisheva**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **B.N. Absadykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK (deputy editor); **D.A. Baimukanov**, dr. agr. sc., prof., corr. member of NAS RK; **B.A. Baytanayev**, dr. hist. sc., prof., corr. member of NAS RK; **A.Ye. Davletov**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.N. Kalimoldayev**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **A. Medeu**, dr. geogr. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **N.P. Ogar**, dr. biol. sc., prof., corr. member of NAS RK; **G.G. Tatkeeva**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **I. Umbetayev**, dr. agr. sc., prof., corr. member of NAS RK

Editorial staff:

E.P. Velikhov, RAS academician (Russia); **F. Gashimzade**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **V.V. Goncharuk**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **R.T. Dzhrbashian**, NAS Armenia academician (Armenia); **N.P. Laverov**, RAS academician (Russia); **S.Moskalenko**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Rudic**, NAS Moldova academician (Moldova); **A.S. Sagiyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **I. Toderas**, NAS Moldova academician (Moldova); **M. Yakubova**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **F. Lupaşcu**, NAS Moldova corr. member (Moldova); **R.Sh. Abiyev**, dr.eng.sc., prof. (Russia); **K.V. Avramov**, dr.eng.sc., prof. (Ukraine); **Jürgen Appel**, dr.med.sc., prof. (Germany); **Joseph Banas**, dr.med.sc., prof. (Poland); **A.V. Garabadzhiu**, dr.eng.sc., prof. (Russia); **O.P. Ivakhnenko**, PhD, prof. (UK); **Isabella Nowak**, dr.chem.sc., prof. (Poland); **O.Kh. Poleshchuk**, chem.sc., prof. (Russia); **A.I. Ponyaev**, dr.chem.sc., prof. (Russia); **Mohd Hassan Selamat**, prof. (Malaysia); **G.S. Khripunov**, dr.eng.sc., prof. (Ukraine)

Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

ISSN 1991-3494

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 5551-Ж, issued 01.06.2006

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 2000 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,

<http://nauka-nanrk.kz/>, <http://bulletin-science.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

RESEARCH ELECTRODEPOSITION OF SOLUTIONS CRYSTALOHYDRATE NITRATE OF COPPER (II) IN DIMETHYLSULPHOXIDE

Aigul Mamyrbekova¹, Aizhan Mamyrbekova²

¹M. Auezov South Kazakhstan state university, Shymkent, Kazakhstan,;

²A. Yasawi International kazakh-turkish university, Turkestan, Kazakhstan.

E-mail: aigul_akm@mail.ru, aizhan_akm@mail.ru

Key words: electrodeposition, dimethylsulphoxide, crystalohydrate of nitrate of copper (II), conductometry, copperplating electrolyte.

Abstract. Conductometric method studies electric conductivity of solutions crystalohydrate nitrate of copper $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in dimethylsulphoxide (DMSO) within the limits of concentration 0,01 – 2,82 M at 288-318 K electrodeposition are calculated limiting molar electrodeposition electrolit, limiting mobility of ions Cu^{2+} and NO_3^- , effective factors of diffusion of ions of copper(II) and nitrate-ions, a degree and a constant electrolytical dissociation at various temperatures. On the basis of the lead researches on volumetric and transport properties and the analysis of data it is established, that the certain interest for finding-out of an opportunity and laws of electrochemical sedimentation of copper from organic solvent, represent electrolits with the maintenance of 0,1-0,6 M trihydrate nitrate of copper in DMSO, described low viscosity and high electrodeposition.

УДК 541.138.3:546

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛОГИДРАТА НИТРАТА МЕДИ (II) В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Айгуль Мамырбекова¹, Айжан Мамырбекова²

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан;

²Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави, Туркестан, Казахстан

Ключевые слова: электропроводность, диметилсульфоксид, кристаллогидрат нитрата меди (II), кондуктометрия, электролит меднения.

Аннотация. Кондуктометрическим методом изучена электрическая проводимость растворов кристаллогидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в диметилсульфоксиде (ДМСО) в пределах концентраций 0,01-2,82 М при 288-318 К. По результатам электропроводности рассчитаны предельная молярная электропроводность электролита, предельные подвижности ионов Cu^{2+} и NO_3^- , эффективные коэффициенты диффузии ионов меди (II) и нитрат-ионов, степень и константа электролитической диссоциации при различных температурах. На основании проведенных исследований по объемным и транспортным свойствам и анализа данных установлено, что определенный интерес для выяснения возможности и закономерностей электрохимического осаждения меди из органического растворителя, представляют электролиты с содержанием 0,1-0,6 М тригидрата нитрата меди в ДМСО, характеризующиеся низкой вязкостью и высокой электропроводностью.

Водный раствор нитрата меди(II), подкисленный азотной кислотой, представляет интерес как электролит меднения, осуществляемого при повышенных плотностях (до $100 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$ [1]). Полученные покрытия не содержат неметаллических включений и характеризуются низким сопро-

тивлением [2]. С целью затруднения параллельного восстановления нитрат-ионов вредно влияющего на выделение металла, предложено вводить в нитратный электролит хлорид-ионы, различные буферизирующие, поверхностно-активные и другие добавки [3]. Несмотря на то, что в литературе отмечается высокая растворимость азотнокислых солей многих металлов в диметилсульфоксиде (ДМСО) [4], растворимость безводного нитрата меди(II) в ДМСО не изучена.

С введением в ДМСО первых порций безводной соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ электропроводность раствора возрастает до некоторого предельного значения (около $0,12 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$) [5] определяемого, очевидно, насыщением раствора, так как растворимость нитрата меди в ДМСО по данным [6], весьма незначительна – не более $0,017 \text{ М}$. В работе [7] также показано, что введение в водный раствор нитрата меди диметилсульфоксида приводит в общем к снижению проводимости раствора, авторы объясняют образованием более прочных сольватов ионов меди(II) с ДМСО и в тоже время указывают на повышение подвижности нитрат-ионов в ДМСО по сравнению с их подвижностью в водном растворе. При большом избытке органического компонента растворителей соль сильно разбавляется и проводимость раствора падает.

ДМСО – биполярный апротонный растворитель, адсорбирующий на поверхности металлов преимущественно положительным концом [8], то есть через атом серы. В жидком ДМСО в обычных условиях (ниже 40°C) [9] молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ связаны в димеры, в основе которых четырехатомные циклы. Имеющее место слабое взаимодействие атомов водорода метильных групп с кислородом ближайшей соседней молекулы затрудняет возникновение длинных молекулярных цепей. Тем не менее в образующихся гомомолекулярных ассоциатах вокруг каждой молекулы ДМСО, установлено экспериментально [10], координировано 12 других, то есть в жидком ДМСО наиболее устойчивы агрегаты из 13 молекул.

Избыточный отрицательный заряд атомов кислорода молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ обуславливает образование водородной связи с молекулами H_2O , более прочной, чем с метильной группой молекул ДМСО. Образование прочных Н – связей подтверждается также анализом термодинамических свойств системы H_2O – ДМСО [11]. Предложены следующие составы возникающих в бинарной системе вода – ДМСО гетеромолекулярных ассоциатов $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \dots \text{H}_2\text{O}$ (1) и $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \dots \text{H}_2\text{O}$ (2).

Следует отметить, что достаточно прочная при невысоких температурах водородная связь резко ослабевает с повышением температуры до 30°C [12].

Молекулы ДМСО, как катиотропные, способны связываться с ионами металла через атомы либо кислорода, либо серы. неполяризующийся атом О обуславливает свойства ДМСО как жесткого основания. Поэтому сольватация ионов $\text{Cu}(\text{II})$, относящихся в большей степени к жестким кислотам, в ДМСО происходит через атом кислорода. Сольватационное число ионов $\text{Cu}(\text{II})$ в ДМСО равно 4 [13]. Известны также сравнительно устойчивые комплексы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{ДМСО}$ (3), где $n = 2-4$ [14], и ион-аддукты $[(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{NO}_3]$, образуемые молекулами ДМСО с нитрат-ионами и в водных растворах [15].

Изложенное, таким образом, не только объясняет упомянутое затруднение катодного восстановления ионов меди, но позволяет ожидать затруднение восстановления и нитрат-ионов из диметилсульфоксидного раствора, а следовательно, прогнозировать возможность получения качественного электролитического осадка меди из растворов нитрата меди в ДМСО. Действительно, из диметилсульфоксидного раствора нитрата меди получены качественные медные покрытия [16]. Установлена высокая растворимость кристаллогидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО [17]. Изучены физико-химические свойства – плотность, динамическая вязкость и показатель преломления системы ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в интервале концентраций $0,01-2 \text{ М}$ при температуре 298 К [18].

В работе изложены результаты исследования электропроводности растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО в интервале температур $288-318 \text{ К}$. Проводимость растворов измерялась с помощью кондуктометра ОК-102/1. Электроды из платинированной платины жестко зафиксированы на определенном расстоянии. Постоянная кондуктометрической ячейки определялась по $0,1 \text{ М КСl}$. Ячейка с изучаемым раствором термостатировалась с точностью $0,5^\circ\text{C}$ с помощью ультратермомостата УТУ-4. Используемый в работе кристаллогидрат синтезировался нами из медной

проволоки и очищался перекристаллизацией из водного раствора. ДМСО – квалификации «х.ч.» подвергался вакуумной перегонке ($n_D^{25} = 1,4816$).

Проводимость растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО при температуре 288 К с ростом содержания соли в растворе до 0,4 М быстро повышается (таблица 1). Дальнейшее увеличение концентрации раствора тригидрата нитрата меди в ДМСО приводит к постепенному снижению электропроводности до некоторого предельного значения. При повышенных концентрациях (выше 1,4 М) воспроизводимость измерений снижается.

Таблица 1 – Электропроводность (σ) растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО при различных температурах (К)

С, М (НМ)	$\sigma \cdot 10^3, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$				
	288	293	298	308	318
0,01	0,87	0,94	1,05	1,25	1,38
0,02	– *	1,14	2,02	1,44	1,68
0,05	4,75	5,23	4,70	6,56	7,65
0,09	7,41	8,46	8,27	9,93	13,25
0,18	10,78	12,16	12,45	15,01	17,20
0,28	12,73	14,72	16,24	18,24	20,33
0,38	12,92	14,82	16,05	19,00	23,08
0,47	13,63	15,39	17,29	20,80	25,65
0,56	13,54	15,67	17,29	21,09	25,17
0,66	---*	14,72	16,43	20,42	24,22
0,75	13,11	14,72	16,34	20,90	25,46
0,90	11,97	13,39	14,91	19,38	23,94
1,00	11,16	13,49	14,06	18,33	22,23
1,40	6,46	8,31	10,35	12,25	15,25
2,06	5,13	6,70	8,07	11,40	16,34
2,82	2,63	2,99	3,64	6,27	9,02
*Раствор закристаллизовался.					

С увеличением температуры до 318 К подвижность ионов электролита ускоряется и повышается проводимость растворов. При 318 К разброс опытных точек распространяется и в область более низких концентраций, что объясняется, вероятно, разрушением межмолекулярных водородных связей, возникающих при невысоких температурах между молекулами $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и H_2O , вносимых в составе кристаллогидрата.

Зависимость молярной электрической проводимости $\Lambda[1/2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{ДМСО}, T]$ изучаемых растворов от концентрации в разбавленных растворах (до 0,5 М) подчиняется закону квадратного корня Кольрауша-Онзагера (таблица 2).

С ростом температуры увеличивается наклон линейного участка и одновременно усиливается разброс экспериментальных точек. По значениям электропроводности методом Фуосса и Краусса [19] установлены предельные молярные электропроводности и вычислены константы ассоциации в исследуемых растворах. Повышение температуры обуславливает снижение величины относительного температурного коэффициента электропроводности диметилсульфоксидного раствора соли меди $\epsilon_\Lambda^0 = (\partial \ln \Lambda_0 / \partial T)_c$. Такая зависимость температурного коэффициента электропроводности, отмечаемая еще Вальденом [20], свидетельствует о наложении вязкости, как существенного фактора подвижности ионов.

По значениям предельных молярных электропроводностей и подвижности ионов NO_3^- в ДМСО $\lambda_0(\text{NO}_3^-, \text{ДМСО}, 298 \text{ К}) = 27,0 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ на основе независимости движения ионов Кольрауша рассчитаны подвижности ионов меди(II) в ДМСО. Расчеты $\lambda_0(\text{NO}_3^-)$ и $\lambda_0(1/2\text{Cu}^{2+})$ при различных температурах произведены, принимая температурные коэффициенты проводимости ионов равными температурному коэффициенту проводимости электролита.

Таблица 2 – Молярная электропроводность (Λ) растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО при различных температурах (К)

C, M (ММ)	Λ , $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$				
	288	293	298	308	318
0,01	49,32	53,05	59,48	70,77	77,71
0,02	– *	31,67	34,30	40,11	46,70
0,05	50,53	55,59	59,63	69,74	81,35
0,09	39,42	44,98	50,28	52,79	70,49
0,18	29,95	33,78	34,57	41,70	47,77
0,28	22,73	26,29	29,00	32,57	36,30
0,38	17,00	19,50	21,12	25,00	30,37
0,47	14,50	16,37	18,40	22,13	27,29
0,56	12,09	13,99	15,44	18,83	22,48
0,66	– *	11,15	12,45	15,47	18,35
0,75	8,74	9,82	10,90	13,94	16,98
0,90	6,65	7,74	8,29	10,77	13,30
1,00	5,58	6,70	7,03	9,17	11,12
1,40	2,30	2,97	3,70	4,38	5,45
2,06	1,24	1,62	1,96	2,76	3,96
2,82	0,47	0,53	0,69	1,11	1,60

* Раствор закристаллизовался.

В ДМСО подвижность ионов $\text{Cu}(\text{II})$ выше подвижности NO_3^- - ионов. В то же самое время соотношение подвижностей ионов Cu^{2+} и NO_3^- в воде обратно наблюдаемому в ДМСО. В водных растворах же подвижность ионов меди(II) заметно выше, чем в органической среде. Эти явления хорошо объясняются более сильной сольватацией ионов меди(II) в ДМСО и повышенной вязкостью растворов.

Более сильная сольватация ионов Cu^{2+} в ДМСО, чем в воде и образование прочных ион-аддуктов $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{S}(\text{O})\text{NO}_3]^-$ совершенно не гидратирующихся нитрат-ионов обуславливают изменение соотношения подвижностей ионов в воде и ДМСО.

Сильная сольватация ионов электролита в ДМСО подтверждается также отрицательным значением энтропии активации ионов Cu^{2+} и NO_3^- в ДМСО при температурах 288-308 К, равным $\Delta S^\ddagger = -34,37 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}$.

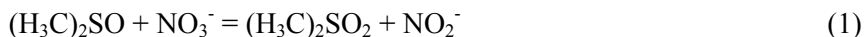
Обобщая экспериментальные данные по переносу ионов меди(II) и нитрат-ионов в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО, можно представить следующую схему состояния ионов.

В чистом ДМСО молекулы растворителя при комнатных температурах образуют достаточно устойчивые агрегаты в среднем по 13 молекул. Гомомолекулярные ассоциаты ДМСО взаимосвязаны слабо и поэтому растворитель обладает слабо выраженной структурированностью, разрушающейся при температурах около 318 К. Небольшие количества кристаллогидрата нитрата меди, растворяясь в ДМСО, диссоциируют полностью. При этом компоненты электролита связаны преимущественно с упомянутыми многомoleкулярными агрегатами ДМСО, образуя комплексы типа $\text{Cu}(\text{ДМСО})_6^{2+}$ или $[\text{Cu}(\text{ДМСО})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, а молекулы H_2O образуют стабильные сольваты $\text{H}_2\text{O} \dots (\text{H}_3\text{C})_2\text{SO}$. С увеличением концентрации соли уменьшается доля молекул растворителя, приходящихся на ион в растворе. Дефицит молекул для ионов возрастает из – за повышения содержания как электролита, так и молекул воды, вносимых с кристаллогидратами. Молекулы воды, связываясь с молекулами $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SO}$ водородной связью, обуславливают распад гомомолекулярных ассоциатов органической природы и, формируя более прочные гетеромолекулярные ассоциаты, обуславливают усиление структурирования и, как следствие, - повышение вязкости раствора. По мере повышения концентрации ДМСО уменьшается сольватационное число Cu^{2+} и, возможно, у NO_3^- . В результате действия этих двух факторов – снижения сольватации ионов и повышения вязкости раствора – при 288 К уже в 0,4 М растворе заметное значение приобретает ассоциация ионов электролита, препятствуя диффузии ионов и работе проводимости раствора.

Дальнейшее увеличение концентрации электролита сопровождается понижением его электропроводности. Повышение температуры обуславливает общее повышение подвижности ионов и проводимости раствора за счет увеличения скорости диффузии и миграции ионов, а также смещение максимума электропроводности к несколько более высоким концентрациям.

При более высоких температурах (308 – 318 К), вследствие резкого ослабления водородных связей, вероятно, распадаются и упомянутые гетеромолекулярные ассоциаты и падает вязкость.

Повышение температуры, помимо сказанного, ускоряет, очевидно, окислительно-восстановительную реакцию:



Стандартная энергия Гиббса этой реакции равна $\Delta_r G^\circ(318\text{ К}) = -108,93$ кДж. Эта реакция, естественно, усугубляет нарушение стабильности системы, усиливающееся с ростом концентрации и температуры.

Энергия Гиббса активации проводимости электролита связана с энергиями активации электропроводности ионов соотношением:

$$\Delta G_\lambda^\ddagger = 1/2(\Delta G_{\lambda_o^+}^\ddagger + \Delta G_{\lambda_o^-}^\ddagger) + 1/2RT \ln t^+ t^-, \quad (2)$$

где t^+ и t^- - числа переноса ионов, пропорциональные их подвижностям. Поскольку для ионов $1/2\text{ Cu}^{2+}$ и NO_3^- при 298 К $\lambda_o^+ = 36,44$ и $\lambda_o^- = 27,00$ См·см²·моль⁻¹, а $\Sigma t_i = 1$, то нетрудно найти $t^+ = 0,57$, $t^- = 0,43$.

Для вычисления энергии Гиббса активации молярной проводимости ионов использовали выражение [21]

$$\Delta G_\lambda^\ddagger = RT(2/3 \ln v - \ln \lambda_o^i + 7,82) \quad (3)$$

где v - молярный объем раствора.

Рассчитанные по уравнению (3) для 0,18 М раствора при 298 К $\Delta G_\lambda^\ddagger(1/2\text{Cu}^{2+}) = 10,3$ кДж·моль⁻¹, $\Delta G_\lambda^\ddagger(\text{NO}_3^-) = 11,1$ кДж·моль⁻¹. Энергия Гиббса активации миграции катионов и анионов с ростом концентрации раствора до 0,75 М линейно снижаются. Наклон $\Delta G_\lambda^\ddagger$, С - прямой составляет $[\partial \Delta G_\lambda^\ddagger(i)/\partial C]_T = -0,26$ кДж·л·моль⁻².

По значениям $\Delta G_\lambda^\ddagger$ ионов и их чисел переносов по уравнению (2) рассчитана энергия Гиббса активации молярной электропроводности раствора нитрата меди(II) в ДМСО при 298 К. Она равна $\Delta G_\lambda^\ddagger = 8,95$ кДж·моль⁻¹.

Рассчитанное по соотношению Гиббса-Гельмгольца значение энтропии активации переноса ионов Cu^{2+} и NO_3^- в ДМСО при невысоких температурах (288-308 К) составляет $\Delta S_\lambda^\ddagger = -34,37$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Отрицательное значение энтропии активации свидетельствует о высокой степени сольватации ионов в ДМСО и прочных межмолекулярных связях.

Таким образом, на основании экспериментальных данных по объемным и транспортным свойствам растворов кристаллогидрата нитрата меди(II) в ДМСО, можно сделать следующее заключение. Безводный нитрат меди(II) практически не растворяется в чистом ДМСО. Кристаллогидрат нитрата меди(II) хорошо растворяется в диметилсульфоксиде в широком интервале концентраций (нами испытаны растворы до концентрации 2,8 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и температур 288-318 К. В водно-органическом растворе нитрата меди содержание воды (в 0,5 М растворе молярная доля воды составляет 3,12%) оказывается небольшим, и как известно из литературных данных, несущественно влияющим на структурированность и свойства органического растворителя. Следовательно, в разбавленных растворах (менее 0,5 М) свойства жидкой фазы определяются в основном диметилсульфоксидом.

Особый интерес представляют 0,1 - 0,5 М растворы, характеризующиеся низкой вязкостью и высокой электропроводностью. Вязкость исследуемых растворов непрерывно повышается, особенно интенсивно при концентрациях выше 0,6 М. Электропроводность растворов в зависимости от концентрации подчиняется известным закономерностям. Максимум электропроводности наблюдается в 0,4 М растворе тригидрата нитрата меди(II) в ДМСО при $T=288$ К, который смещается к более высоким концентрациям при повышенных температурах. Из анализа транспортных свойств растворов следует, что в разбавленных растворах нитрата меди(II) высока степень электролитической диссоциации (80-94%). Подвижность ионов Cu^{2+} и NO_3^- увеличивается с ростом

температуры. В растворах более высоких концентраций ($>0,6$ М) усиливается ионная ассоциация, что обуславливает повышение вязкости и коэффициента преломления, установленных в работе. Молекулы ДМСО, предпочтительнее сольватируя ионы Cu^{2+} по сравнению с нитрат-ионами, с образованием достаточно прочных комплексов и ион-аддуктов соответственно, дают основание предполагать о хороших возможностях электролитического восстановления меди из раствора ее нитрата в ДМСО с образованием гальванопокрытия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Володин Г.Ф., Сигнал Л.Н., Тюрин Ю.М. Об ускоряющей роли нитрат-ионов при электроосаждении меди // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т.32, №11. С.64.
- [2] Федорцов Л.И., Дужак Ю.В., Зарубицкий О.Г. Нитратный электролит меднения в технологии изготовления элементов РЭА// Тез. докл. Пенза. Соверм. высокопроизв. нетоксичн. электролиты в гальванопроизводстве. 1985. С.31.
- [3] Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Радченкова А.П., Правда А.А. Роль постороннего аниона при электроосаждении меди из растворов нитрата// Краткие тезисы. Теория и практика защиты металлов от коррозии. Куйбышев. 1985. С.50.
- [4] Киргинцев А.М., Трушников Л.П., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. - Л.: Химия, 1995. - 244 с.
- [5] Троянов С.И., Морозов И.В., Знаменков К.О., Корнев Ю.М. Синтез и рентгено-графическое исследование новых нитратов меди(II): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ // Журнал неорг. химии. 1996. Т.41, №9. С.1476.
- [6] Кудрявцева Н.Т., Вячеславова П.М. Практикум по прикладной электрохимии. - Л.:Химия, 1980. - 259 с.
- [7] Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. - Л.: Химия, 1981. - 488 с.
- [8] Паркер А. Влияние сольватации на свойства анионов в дипольных апротонных растворителях// Успехи химии. 1983. Т.32, №10. С. 1270.
- [9] Martin D., Nauthal H. Dimethylsulfoxid. - Berlin: Academic-Verlag, 1971. - 494 p.
- [10] Ионин М.В., Лазарева Л.Г., Шерстнева Т.В. Объемные и транспортные свойства растворов CuCl_2 в смешанном бинарном растворителе ДМСО- H_2O . //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. №5. С.17.
- [11] Кукушкин Ю.Н. Успехи химии координационных соединений. - Киев: Наукова думка, 1975. - 248 с.
- [12] Rao B.G., Singh U. J. A free energy perturbation study of solvation in methanol and dimethylsulfoxide //J. Amer. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. №10. P. 3803.
- [13] Скоморохов В.И., Дрегалин А.Ф. Определение степени ассоциации жидкостей по их вязкости // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. №11. С. 2947.
- [14] Маркарян Ш.А., Арутюнян Р.С., Григорян В.В., Бейлерян Н.М. Физико-химические свойства растворов диалкилсульфоксидов в воде и в CCl_4 //Изв. вузов. Хим. хим. технол. 1985. Т. 28, №9. С.18.
- [15] Cowie J.M., Toporowski P.M. Association in the binary liquid system dimethylsulphoxide-water// Can. J. Chem. 1981.V.39, №11. P. 2240.
- [16] Вахидов Р.С. Электроосаждение меди из неводных растворов// Электрохимия.1994. Т.30, №97. С. 1165-1166.
- [17] Вахидов Р.С., Мамырбекова А.К., Джемилев У.М., Селимов Ф.А., Старченко А.А. Электроосаждение меди из диметилсульфоксидных растворов кристаллогидрата нитрата меди (II)//Тез. докл. X Всеросс. совещ. «Совершенствование технологии гальванопокрытий». Киров: Изд. ВятГТУ, 1997. С.112.
- [18] Мамырбекова А.К. Concentration dependences of the density, viscosity and refraction index of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solutions in DMSO AT 298 K//Russian Journal of Physical Chemistry. 2013. Vol.87. N.3. P.414-417.
- [19] Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. - М.: Химия, 1986. С. 153.
- [20] Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. -М.: Мир, 1979.-712 с.
- [21] Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. - М.: Химия, 1989. - 256 с.

REFERENCES

- [1] Volodin G.F., Signal L.N., Tyurin Yu. On accelerating the role of nitrate ions in the electrodeposition of copper// *Proceedings of the universities. Chemistry and Chemical Engineering. Technology*, **1989**, 32(11), 64 (in Russ.).
- [2] Fedortsov L.I., Duzhak J.V., Zarubitsky O.G. Nitrate electrolyte copper plating in the technology of electronics elements //Proc. rep. Penza. Lies. vysokoproizv. Non-toxic. electrolytes in electroplating. 1985. P.31 (in Russ.).
- [3] Gritsan D.N., Pentsova G.V., Radchenkova A.P., Pravda A.A. The role of the outsider of the anion in the electro-deposition of copper nitrate solutions// Brief abstracts. Theory and practice of protection of metals from corrosion. Kuibyshev. 1985. P.50. (in Russ.).
- [4] Kirgintsev A.M., Trushnikova L.P., Lavrenteva V.G. Solubility of inorganic-cal substances in water. L: Chemistry.**1995**. 244 p. (in Russ.).
- [5] Troyanov S.I., Morozov I.V., Znamenkov K.O., Korenev Iu.M. Synthesis and X-ray diffraction study of the new copper nitrate (II): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\beta\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ // *Journal of inorganic chemistry*, **1996**, 41, 9, 1476. (in Russ.).
- [6] Kudryavtseva N.T., Vyacheslavova P.M. Practical work on Applied Electrochemistry. L: Chemistry, 1980. 259 p. (in Russ.).
- [7] Sukhotin A.M. Directory of Electrochemistry. L.: Chemistry, 1981. 488 p. (in Russ.).
- [8] Parker A. Effect on the properties of solvation of anions in aprotic dipolar solvents //Progress of chemistry, 1983, 32,10, 1270 (in Russ.).

- [9] Martin D., Hauthal H. Dimethylsulfoxid. Berlin: Academic-Verlag, 1971. 494 p. (in Eng.).
- [10] Ionin M.V., Lazareva L.G., Sherstneva T.V. Volume and transport properties of solutions CuCl_2 mixed binary solvent DMSO- H_2O . // *Proceedings of the universities. Chemistry and Chemical Engineering. Technology*, **1990**, 33, 5, 17 (in Russ.).
- [11] Kukushkin Yu.N. The successes of coordination chemistry. Naukova dumka, 1975. 248 p. (in Russ.).
- [12] Rao B.G., Singh U. J. A free energy perturbation study of solvation in methanol and dimethylsulfoxide // *J. Amer. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 10, 3803 (in Eng.).
- [13] Skomorokhov V.I., Dregalin A.F. Determining the degree of association of their viscosity liquids // *Journal. nat. chemistry*, **1992**, 66, 11, 2947 (in Russ.).
- [14] Margaryan Sh., Arutyunyan R.S., Grigoryan V., Beyleryan N.M. Physicochemical properties dialkyl solutions in water and in CCl_4 // *Proceedings of the universities. Chemistry and Chemical Engineering. Technology*, **1985**, 28, 9, 18 (in Russ.).
- [15] Cowie J.M., Toporowski P.M. Association in the binary liquid system dimethylsulphoxide-water // *Can. J. Chem.*, **1981**, 39, 11, 2240 (in Eng.).
- [16] Vahidov R.S. Electrodeposition of copper from the non-aqueous solutions // *Elektrokhimiya*, **1994**, 30, 97, 1165-1166 (in Russ.).
- [17] Vahidov R.S., Mamyrbekova A.K., Dzhemilev U.M., Selimov F.A., Starchenko A.A. Electrodeposition of copper from crystalline dimethylsulfoxide solution of copper nitrate (II) // Proc. rep. X All-Russian. soveshch. Sovershenstvovanie electroplating technology. Kirov Univ. VyatGTU, 1997. P.112. (in Russ.).
- [18] Mamyrbekova A.K. Concentration dependences of the density, viscosity and refraction in dex of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solutions in DMSO AT 298 K // *Russian Journal of Physical Chemistry*, **2013**, 87, 3, 414-417 (in Eng.).
- [19] Izmailov N.A. Electrochemistry solutions. M.: Chemistry, 1986. 153 p. (in Russ.).
- [20] Gordon J. Organic chemistry of electrolyte solutions. M.: Mir, 1979. 712 pp. (in Russ.).
- [21] Karapetyan Y., Eychis V.N. Physico-chemical properties of the electrolyte non-aqueous solutions. M.: Chemistry, 1989. 256 p. (in Russ.).

ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДТЕГІ МЫС(II) НИТРАТЫ КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШТІГІН ЗЕРТТЕУ

Айгуль Мамырбекова¹, Айжан Мамырбекова²

(М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент;
* Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан)

Тірек сөздер: электротұндыру, диметилсульфоксид, мыс(II) нитратының кристаллогидраты, кондуктометрия, мысты тұндыруға арналған электролит.

Аннотация. Температурасы 288-318 К және концентрациясы 0,01-2,82 М аралығында мыс нитраты кристаллогидраты $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – диметилсульфоксид ерітінділерінің кондуктометриялық әдіспен электрлік өткізгіштігі зерттелген. Электрөткізгіштігінің нәтижелері бойынша әр түрлі температураларда электролиттің шекті молярлы электрөткізгіштігі, Cu^{2+} және NO_3^- иондарының шекті қозғалғыштығы, мыс (II) және нитрат-иондарының эффективті диффузия коэффициенттері, электролиттік диссоциациясының дәрежесі мен тұрақтысы есептелінді. Жүргізілген зерттеулердің мәліметтерін талдау және көлемдік пен тасымалдағыштық қасиеттері негізінде төменгі ұтқырлығы мен жоғары электрөткізгіштікпен сипатталатын диметилсульфоксидтің құрамында 0,1-0,6 М мыс нитратының тригидраты бар электролиттерді қолдануға болатындығы анықталды. Бұл электролиттер органикалық еріткіштен мыстың электрохимиялық тұндырудың мүмкіндігін және заңдылықтарын анықтау үшін зерттеу нысаны болып табылады.

Поступила 22.05.2015 г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.bulletin-science.kz/index.php/ru/>

Редакторы *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 21.07.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
12,9 п.л. Тираж 2000. Заказ 4.