

BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 1991-3494

Volume 4, Number 356 (2015), 94 – 100

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

Aigul Mamyrbekova<sup>1</sup>, Aizhan Mamyrbekova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>M. Auezov South Kazakhstan state university, Shymkent, Kazakhstan;

<sup>2</sup>A. Yasawi International kazakh-turkish university, Turkestan, Kazakhstan.

E-mail: aigul\_akm@mail.ru, aizhan\_akm@mail.ru

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

**Abstract.** Conductometric method studies electric conductivity of solutions crystalohydrate nitrate of copper Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O in dimethylsulphoxide (DMSO) within the limits of concentration 0,01 – 2,82 M at 288-318 K electrodeposition are calculated limiting molar electrodeposition electrolyt, limiting mobility of ions Cu<sup>2+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 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 Мамырбекова<sup>1</sup>, Айжан Мамырбекова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан;

<sup>2</sup>Международный 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 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>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<sup>2+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 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 A·dm<sup>-2</sup> [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 буферирующие, поверхностно-активные и другие добавки [3]. Несмотря на то, что в литературе отмечается высокая растворимость азотокислых 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  $0,12 \text{ См}^{-1}$ ) [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 аprotонный растворитель, адсорбирующийся на поверхности металлов преимущественно положительным концом [8], то есть через атом серы. В жидким ДМСО в обычных условиях (ниже  $40^\circ\text{C}$ ) [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 жидким 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  $\text{H}_2\text{O}$ , более прочной, чем с метильной группой молекул ДМСО. Образование прочных H – связей подтверждается также анализом термодинамических свойств системы  $\text{H}_2\text{O} – \text{ДМСО}$  [11]. Предложены следующие составы возникающих в бинарной системе вода – ДМСО гетеромолекулярных ассоциатов  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} … \text{H}_2\text{O}$  (1) и  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} … \text{H}_2\text{O}$  (2).

Следует отметить, что достаточно прочная при невысоких температурах водородная связь резко ослабевает с повышением температуры до  $30^\circ\text{C}$  [12].

Молекулы ДМСО, как катионотропные, способны связываться с ионами металла через атомы либо кислорода, либо серы. Неполяризующийся атом O 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  $[(\text{CH}_3)_2\text{S(O)}\text{NO}_3]$ , 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 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 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 М KCl. Ячейка с изучаемым раствором термостатировалась с точностью  $0,5^\circ\text{C}$  с помощью ультратермостата UTU-4. Используемый в работе кристаллогидрат синтезировался нами из медной

проводолки 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 ( $\sigma$ ) растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО при различных температурах (К)

C, M (HM)	$\sigma \cdot 10^3, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$				
	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  $\text{H}_2\text{O}$ , 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 обусловливает снижение величины относительного температурного коэффициента электропроводности диметилсульфоксидного раствора соли меди  $\varepsilon_{\Lambda}^0 = (\partial \ln \Lambda_0 / \partial T)_c$ . 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  $\text{NO}_3^-$  в ДМСО  $\lambda_o(\text{NO}_3^-)$ , ДМСО, 298 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  $\lambda_o(\text{NO}_3^-)$  и  $\lambda_o(1/2\text{Cu}^{2+})$  при различных температурах произведены, принимая температурные коэффициенты проводимости ионов равными температурному коэффициенту проводимости электролита.

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

C, M (HM)	$\Lambda, \text{См}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				
	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 Cu(II) выше подвижности  $\text{NO}_3^-$ -ионов. В то же самое время соотношение подвижностей ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$  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 сольватации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  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 обусловливают изменение соотношения подвижностей ионов в воде и ДМСО.

Сильная сольватация ионов электролита в ДМСО подтверждается также отрицательным значением энтропии активации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$  в ДМСО при температурах 288-308 К, равным  $\Delta S^\ddagger = -34,37 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}$ .

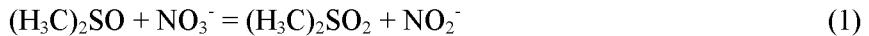
Обобщая экспериментальные данные по переносу ионов меди(II) и нитрат-ионов в растворе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО, можно представить следующую схему состояния ионов.

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 многомолекулярными агрегатами ДМСО, образуя комплексы типа  $\text{Cu}(\text{DMCO})_6^{2+}$  или  $[\text{Cu}(\text{DMCO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , а молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  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, обусловливают распад гомомолекулярных ассоциатов органической природы и, формируя более прочные гетеромолекулярные ассоциаты, обусловливают усиление структурирования и, как следствие, - повышение вязкости раствора. По мере повышения концентрации ДМСО уменьшается сольватационное число  $\text{Cu}^{2+}$  и, возможно, у  $\text{NO}_3^-$ . 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 обусловливает 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  $\Delta_f G^\circ$  (318 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:

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

где  $t^+$  и  $t^-$  - числа переноса ионов, пропорциональные их подвижностям. Поскольку для ионов  $1/2 Cu^{2+}$  и  $NO_3^-$  при 298 К  $\lambda_o^+ = 36,44$  и  $\lambda_o^- = 27,00 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ , 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]

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

где  $v$  - мольный объем раствора.

Рассчитанные по уравнению (3) для 0,18 М раствора при 298 К  $\Delta G_\lambda^\neq(1/2Cu^{2+}) = 10,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta G_\lambda^\neq( NO_3^-) = 11,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Энергия Гиббса активации миграции катионов и анионов с ростом концентрации раствора до 0,75 М линейно снижаются. Наклон  $\Delta G_\lambda^\neq$ , С - прямой составляет  $[\partial \Delta G_\lambda^\neq(i)/\partial C]_T = -0,26 \text{ кДж} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-2}$ .

По значениям  $\Delta G_\lambda^\neq$  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  $\Delta G_\lambda^\neq = 8,95 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Рассчитанное по соотношению Гиббса-Гельмгольца значение энтропии активации переноса ионов  $Cu^{2+}$  и  $NO_3^-$  в ДМСО при невысоких температурах (288-308 К) составляет  $\Delta S_\Lambda^\neq = -34,37 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{К}^{-1}$ . 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 диметилсульфоксида в широком интервале концентраций (нами испытаны растворы до концентрации 2,8 М  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) и температур 288-318 К. В водно-органическом растворе нитрата меди содержание воды (в 0,5 М растворе мольная 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  $\text{Cu}^{2+}$  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. Соврем. 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., Трушникова 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., Коренев Ю.М. Синтез и рентгенографическое 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 диполярных аprotонных растворителях// Успехи химии. 1983. Т.32, №10. С. 1270.
- [9] Martin D., Hauthal H. Dimethylsulfoxid. - Berlin: Academic-Verlag, 1971. - 494 p.
- [10] Ионин М.В., Лазарева Л.Г., Шерстнева Т.В. Объемные и транспортные свойства растворов  $\text{CuCl}_2$  в смешанном бинарном растворителе ДМСО- $\text{H}_2\text{O}$ . //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. №5. С.17.
- [11] Кукупкин 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 salvation 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  $\text{CCl}_4$ //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] Mamyrbekova A.K. 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 electrodeposition 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<sub>2</sub> mixed binary solvent DMSO-H<sub>2</sub>O. // 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 salvation 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<sub>4</sub>. // 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 dext of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>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 ЕРІТІНДЛЕРІНІҢ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШТІГІН ЗЕРТТЕУ

Айгүль Мамырбекова<sup>1</sup>, Айжан Мамырбекова<sup>2</sup>

(М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент;  
\* Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазак-түрік университеті, Туркістан, 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 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O – диметилсульфоксид ерітінділерінің кондуктометриялық әдіспен электролік өткізгіштігі зерттелген. Электроткізгіштігін нәтижелері бойынша әр түрлі температураларда электролиттің шекті молярлы электроткізгіштігі, Cu<sup>2+</sup> және NO<sub>3</sub><sup>-</sup> иондарының шекті қозғалыштығы, мыс (II) және нитрат-иондарының эффективті диффузия коэффициенттері, электролиттік диссоциациясының дәрежесі мен тұрактысы есептелінді. Жүргізілген зерттеудердің мәліметтерін талдау және көлемдік пен тасымалдаыштық қасиеттері негізінде төменгі ұтқырлығы мен жоғары электроткізгіштікпен сипатталатын диметилсульфоксидтің күрамында 0,1-0,6 М мыс нитратының тригидраты бар электролиттердің колдануға болатындығы анықталды. Бұл электролиттер органикалық еріткіштен мыстың электрохимиялық тұндырудың мүмкіндігін және зандаудың анықтау үшін зерттеу нысаны болып табылады.

Поступила 22.05.2015 г.