

УДК 541.135

А.А. Правда, А.П. Радченкова, В.И. Ларин, д-р хим.наук, проф. (НИИ химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина)

### ОСОБЕННОСТИ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ МЕДИ ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

Установлены физико-химические закономерности влияния малых концентраций комплексантов на процесс разряда-ионизации меди в разбавленных нитратных растворах, позволяющих получать медь в компактной форме. Показано ингибирующее действие низких концентраций трилона Б и винной кислоты по отношению к реакции катодного восстановления нитрат-ионов, их влияние на структуру и другие свойства электролитических осадков меди. Обнаружено и исследовано включение добавок в медные покрытия, что является подтверждением концепции о непосредственном участии комплексов в катодном процессе.

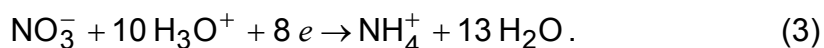
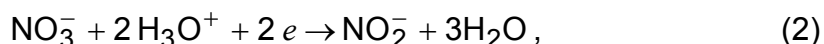
**Ключевые слова:** медь, нитратный электролит меднения, комплексанты, трилон Б, винная кислота.

**Актуальность проблемы и постановка задачи.** В настоящее время для катодного выделения металлов из водных растворов в качестве электролитов применяются цианидные комплексы, сульфаты, фторосиликаты, фторобораты и другие соединения. Водные растворы нитратов до сих пор не нашли столь широкого практического применения для этой цели, так как при их электролизе металлы выделяются обычно в виде рыхлых, крупнокристаллических конгломератов, плохо связанных между собой и с поверхностью катода. Между тем, учитывая высокую растворимость азотнокислых солей, их доступность, дешевизну и ряд других свойств, представляется заманчивым использование их для целей электроосаждения металлов как в гальванотехнике, так и в гидроэлектрометаллургии. Следует особо отметить, что скорость электроосаждения металла в нитратном электролите меднения (НЭМ) в 2-5 раз больше, чем в сульфатном, при одинаковой кислотности и концентрации ионов меди [1]. Этот факт делает электролит ещё более интересным для изучения.

При исследовании электроосаждения меди в растворах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  установлено [2], что одновременно с выделением меди



на катоде происходит восстановление нитрат-ионов:



Протекание этих реакций нарушает ход электрокристаллизации (1) и является одной из причин выделения металла в некомпактной форме с малым катодным выходом меди по току (18-20 %).

Из вышесказанного следует, что электроосаждение плотных слоёв меди из НЭМ можно осуществить при условии устранения реакций (2-3) путем введения в раствор добавок ПАВ, комплексантов или анионов, адсорбирующихся на межфазной границе и вытесняющих  $\text{NO}_3^-$  - ионы из двойного электрического слоя и связывающих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в более прочные комплексы, чем нитратные. **Цель работы** заключалась в выяснении закономерностей влияния малых концентраций комплексантов на процесс

разряда-ионизации меди в разбавленных нитратных растворах и условий получения меди в компактной форме.

### Экспериментальные методы исследования

Концентрации ионов меди (II),  $\text{NO}_2^-$ - и  $\text{NH}_4^+$ -ионов определяли титриметрическим и спектрофотометрическим методами. Катодный и анодный выходы по току меди определяли гравиметрически по возрастанию и убыли массы электродов, изготовленных из меди марки М-99. Комплексообразование ионов меди (II) в растворе изучали спектрофотометрическим методом. Включения исследуемых лигандов в катодные осадки меди исследовали методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопов  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  на установке РПС-2-03Т со счетчиком СБТ-7. Морфология осадков изучалась с помощью микроскопа МИМ-8М при увеличении в 320 раз. Блеск осадков измеряли с помощью фотоэлектрического блескомера ФБ-2. Определение микрошероховатости медных покрытий проводили с помощью профилометра-профилографа Абрис-ПМ7. Микротвёрдость осадков определялась на приборе ПМТ-3.

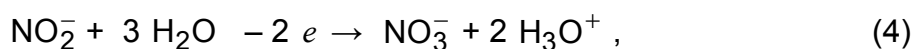
### Обсуждение результатов

#### Влияние концентраций компонентов нитратного раствора без добавок на протекание катодных процессов

При проведении электролиза в растворе  $0,125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{HNO}_3$  без добавок комплексантов с увеличением концентрации азотной кислоты от  $0,05$  до  $1,0 \text{ моль/дм}^3$  (таблица 1, п. 1-4) растёт концентрация  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_2^-$ -ионов в растворе после электролиза, причем последняя проходит через максимум. Это объясняется более глубоким восстановлением  $\text{NO}_3^-$ -ионов до  $\text{NH}_4^+$  с ростом кислотности раствора.

Из данных таблицы видно, что увеличение концентрации соли меди в системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-NaNO}_3$  ведёт к росту катодного выхода по току ( $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$ ) с  $18\%$  до  $33\text{-}37\%$ . Низкие  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  и наличие продуктов восстановления в растворе после электролиза свидетельствуют о протекании побочных процессов восстановления  $\text{NO}_3^-$ -ионов. Увеличение концентрации  $\text{NO}_3^-$ -ионов при постоянной кислотности растворов повышает  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  примерно на  $10\%$ , концентрации продуктов их восстановления при этом не изменяются. При увеличении плотности катодного тока от  $100$  до  $400 \text{ А/м}^2$  и концентрации кислоты происходит снижение  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  и повышение концентрации продуктов восстановления  $\text{NO}_3^-$ -ионов, что свидетельствует об интенсификации побочных процессов.

Образующиеся  $\text{NO}_2^-$ -ионы восстанавливают  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  (реакции 4 и 5), что подтверждается качественными реакциями. Диспропорционирование  $\text{Cu}^+$ -ионов (реакция 6) приводит к образованию порошка меди, что ухудшает качество катодных осадков:



**Таблица 1.** Влияние концентрации компонентов раствора на выходы меди по току, концентрацию продуктов восстановления нитрат-ионов и характер поверхности

№	Состав раствора, моль/дм <sup>3</sup>			$J_K$ , А/м <sup>2</sup>	ВТ <sub>Сu</sub> , %		Концентрация ионов, ммоль/дм <sup>3</sup>		Характер поверхности
	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>		катод	анод	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
1	0,25	0,25	-	100	39,1	125,6	4,35	0,72	мелкокристаллическая, темно-розовая, двухслойная, с темными полосами и воронками
2	0,50	0,50	-	400	10,6	114,6	7,61	2,11	мелкокристаллическая, темно-коричневая, двухслойная с трещинами и воронками
3	1,00	0,25	-	400	33,8	105,2	5,87	0,77	мелкокристаллическая, темно-розовая, со светлыми пятнами и воронками
4	1,00	1,00	-	400	24,5	110,5	6,41	2,22	мелкокристаллическая, темно-розовая, неоднородная: с пятнами и воронками
5	0,25	0,25	0,25	400	18,4	107,0	5,60	1,48	неоднородная, темно-розовая, с подпалинами и воронками
6	0,25	0,25	0,50	400	18,6	108,7	7,04	0,37	неоднородная, темно-розовая, двухслойная, покрыта пятнами и воронками
7	0,50	0,25	0,25	400	26,7	111,6	10,10	1,35	мелкокристаллическая, коричневая, покрыта пятнами и воронками
8	0,50	0,25	0,75	400	37,0	108,0	7,01	0,83	мелкокристаллическая, коричневая, покрыта пятнами и воронками
9	0,50	0,50	0,50	400	20,0	110,4	7,06	1,94	мелкокристаллическая, темно-розовая, двухслойная, с порошком и воронками
10	0,50	0,50	0,50	400	20,9	111,8	7,06	2,00	розовая, двухслойная, с коричневым порошкообразным налётом, пятнами и воронками

Аналогичные исследования были проведены в более концентрированном нитратном электролите меднения [3]. Концентрация Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> варьировалась в пределах 0.5–4.0 моль/дм<sup>3</sup>, концентрация HNO<sub>3</sub> 0.1–1.0 моль/дм<sup>3</sup>. Измерения ВТ<sub>КCu</sub> показали, что в неподкисленных растворах Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> он не достигает 100% при малых плотностях тока (до 1,0–1,5 А/дм<sup>2</sup>). Авторы связывают это с наличием побочного процесса восстановления HNO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – ионов и их производных. Ускорение побочного процесса с увеличением концентрации Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> авторы объясняют следующими причинами: подкислением растворов в результате гидролиза соли меди, увеличением концентрации ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, каталитическим влиянием ионов Cu<sup>+</sup>. Как видим, эти данные хорошо согласуются с полученными нами результатами.

### Влияние комплексантов на механизм разряда-ионизации меди и повышение качества гальванопокрытий

В данной работе изучено влияние небольших концентраций трилона Б ( $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$ ) и винной кислоты ( $C_4H_6O_6$ ) на электроосаждение меди из разбавленного нитратного раствора  $0,125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$ ;  $HNO_3$ ; добавка. В результате экспериментов установлено, что из подкисленного азотной кислотой нитратного раствора, содержащего добавки указанных веществ, при определённых условиях можно выделить на катоде компактные мелкокристаллические светлые (в случае винной кислоты) или тёмно-розовые (в случае трилона Б) блестящие медные покрытия.

Как показало изучение морфологии, блестящие осадки характеризуются наличием текстуры. Для трилона Б характерно образование отдельных более крупных резко выраженных на фоне шероховатой основы формы каплевидных кристаллов. Количество этих кристаллов растёт с толщиной покрытия (образец 3, табл. 2). В случае винной кислоты с увеличением толщины покрытия степень шероховатости увеличивается (образец 5, табл. 2). Текстура в покрытиях большей толщины выражена более явно.

**Таблица 2.** Влияние комплексантов на качество медных покрытий

№ п/п	Добавка, моль/дм <sup>3</sup>	рН		δ, мкм	Блеск, %		Класс шероховатости	Твёрдость, кг/мм <sup>2</sup>
		до	после		увиол.	медн.		
1	Трилон Б 0,0025	0,9	1,0	5,0	100	70-72	8	169.5
2	Трилон Б 0,0025	0,9	1,0	13,2	69-71	48	8	145.8
3	Трилон Б 0,0025	0,9	1,0	19,0	63-65	43	8	174.3
4	Трилон Б 0,0025	1,4	1,5	12,0	45	32	7-8	134.0
5	$C_4H_6O_6$ 0,01	1,4	1,5	33,0	>100	80	8	162.4
6	$C_4H_6O_6$ 0,01	1,7	1,8	22	>100	100	8	173,0

В отличие от трилона Б винная кислота обеспечивает сохранение качества покрытий в более широком диапазоне рН (таблица 2) и, как следствие, более высокие  $VT_{\text{кCu}}$  и толщину покрытий.

Обнаруженное в данном исследовании свойство трилона Б и винной кислоты практически полностью устранять неблагоприятное влияние нитрат-ионов на структуру электроосаждённой меди обусловлено, очевидно, их способностью связывать  $Cu^{2+}$ -ионы в прочные комплексы. Исходя из современных представлений о механизме электродных процессов, можно предположить, что образующиеся комплексы меди принимают непосредственное участие в катодном процессе [4]. Механизм действия указанных соединений изучали методом радиометрического определения количеств, включённых в медные покрытия. С этой целью в НЭМ вводили соответствующие кислоты, содержащие радиоактивный изотоп  $^{14}C$ . Расчёт количества включений в медные осадки проводился согласно методике, приведенной в работе [5]. В зависимости от условий электролиза и состава электролита получаемые покрытия содержат различные количества вводимых

анионов (табл. 3-4). Трилон Б внедряется с большей скоростью. Количество включений определяется толщиной покрытия, величиной pH электролита, зависит от концентрации добавки в НЭМ и скорости осаждения металла.

**Таблица 3.** Зависимость количества включений  $C_4H_6O_6$  от условий электролиза

№	$j_k, A/m^2$	$BT_{KCu}, \%$	$\delta, \mu m$	Количество включённой $C_4H_6O_6$ в осадке, $mg/cm^2$	Скорость осаждения, $mg/min \cdot cm^2$
1	200	50,8	3,3	0,156	0,17
2	200	47,8	5,8	0,239	0,16
3	200	49,7	8,8	0,307	0,16
4	200	48,6	11,3	0,313	0,16
5	200	84,7	2,6	0,205	0,31
6	200	84,9	5,2	0,265	0,31
7	200	87,3	8,0	0,335	0,32
8	200	86,6	10,6	0,356	0,32
9	200	85,5	2,6	0,153	0,31
10	200	82,9	5,0	0,245	0,30
11	200	84,8	7,8	0,288	0,31
12	200	87,1	10,6	0,337	0,32
13	400	84,5	5,2	0,316	0,62
14	400	91,6	16,2	0,458	0,67
15	400	90,9	11,2	0,389	0,67
16	200	86,2	2,6	0,287	0,32
17	200	88,2	5,4	0,456	0,32
18	200	90,3	8,3	0,528	0,33
19	200	88,6	10,9	0,565	0,32
20*	400	36,9	2,2	0,097	0,27

Примечание:  $C_{C_4H_6O_6}$  (моль/дм<sup>3</sup>) -  $0,5 \cdot 10^{-2}$  (1-15);  $2,0 \cdot 10^{-2}$  (16-20);  $C_{OP-7} = 0,2$  г/дм<sup>3</sup> (8-15); pH=0,8-0,9 (1-4), pH=1,45-1,6 (5-20), \* - без перемешивания.

Скорость внедрения добавок резко падает с увеличением толщины покрытия, хотя общее количество растёт с толщиной. С увеличением продолжительности электролиза и снижением скорости осаждения металла содержание трилона Б в осадке увеличивается. Интересным является тот факт, что при увеличении катодной плотности тока от 100 до 300 А/м<sup>2</sup> количество включений этой добавки уменьшается примерно в 2 раза. В случае винной кислоты наблюдается рост включений как при увеличении скорости осаждения, так и pH. Последним объясняется более широкий предел величин pH, позволяющих получать покрытия с сохранением качества, и возможность применения более высоких плотностей тока в отличие от трилона Б. Отмечено более равномерное распределение винной кислоты между слоями и на поверхности осадка, особенно при концентрации её в НЭМ 0,02 моль/дм<sup>3</sup>.

Присутствие ОП-7 в изучаемых системах интенсифицирует включение трилона Б в осадок и мало изменяет содержание винной кислоты, что

объясняет механизм увеличения электрохимической стабильности НЭМ, содержащих трилон Б, при добавлении ОП-7 [5].

Интересны опыты, проведенные методом радиоактивных индикаторов с использованием в качестве добавок смесей ( $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$ ) - HCl и  $C_4H_6O_6$  - NaCl. Введение в НЭМ композиции трилон Б + HCl приводит к фоновой активности, т.е. к отсутствию включений трилона Б в осадок (табл. 4). Это связано с вытеснением трилона Б из двойного электрического слоя за счёт преимущественной адсорбции хлорид-ионов.

**Таблица 4.** Зависимость количества включений ( $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$ ) от условий электролиза

№	$j_K, A/m^2$	ВТ <sub>K</sub> Cu, %	$\delta$ , мкм	Количество включённого трилона Б в осадке, мг/см <sup>2</sup>	Скорость осаждения, мг/мин·см <sup>2</sup>
1	100	45,2	2,5	0,333	0,07
2	100	46,1	5,1	0,513	0,08
3	100	47,3	7,8	0,676	0,08
4	100	48,1	10,6	0,742	0,08
5*	200	38,6	2,1	0,275	0,13
6*	200	43,7	4,9	0,433	0,15
7*	200	45,6	7,6	0,767	0,15
8*	200	44,2	9,9	0,746	0,15
9	200	41,7	2,3	0,234	0,14
10	200	42,9	4,8	0,405	0,15
11	200	43,2	7,2	0,531	0,15
12	200	43,8	9,7	0,622	0,15
13	200	95,6	10,0	0,423	0,32
14	200	101,3	4,5	Фон	0,33
15	200	50,6	2,8	0,404	0,17
16	200	47,9	5,4	0,598	0,16
17	200	50,2	8,5	0,775	0,17
18	200	50,9	11,0	0,852	0,17
19	300	46,2	2,6	0,154	0,23
20	300	47,4	5,3	0,273	0,24
21	300	46,5	7,8	0,336	0,22
22	300	46,2	10,3	0,358	0,22

Примечание:  $C_{C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2} = 0,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> (1-22);  $C_{HCl} = 3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> (14);  $C_{ОП-7} = 0,1$  г/дм<sup>3</sup> (15-18); pH 0,8-0,9 (1-12;14-22); 1,8 (13), \* - опыты без перемешивания.

Во второй серии в раствор состава (моль/дм<sup>3</sup>) 0,125  $Cu(NO_3)_2$ ;  $HNO_3$ ; 0,02  $C_4H_6O_6$  с pH=1,45 добавили 0,003 моль/дм<sup>3</sup> NaCl, меченый <sup>36</sup>Cl. Плотность тока соответствовала 200 А/м<sup>2</sup>. Результаты, полученные при этом, подтвердили предположение о преимущественной адсорбции хлорид-ионов. Как показывают данные таблицы 5, содержание хлорид-ионов в осадке примерно на два

порядка ниже по сравнению с винной кислотой. В обоих случаях медь выделяется не в виде блестящего, а в виде матового слоя с  $ВТ_{\text{Cu}} = 100\%$ .

Адсорбция добавки на границе раздела электрод-раствор - одно из основных условий получения качественных мелкокристаллических осадков.

**Таблица 5.** Зависимость количества включений NaCl от толщины покрытия

№ п/п	$ВТ_{\text{Cu}}$ , %	$\delta$ , мкм	NaCl в осадке, мг/см <sup>2</sup>	Скорость осаждения, мг/мин·см <sup>2</sup>
1	100,0	3,2	0,0014	0,35
2	97,1	5,8	0,0019	0,35
3	90,0	8,4	0,0023	0,31
4	91,2	11,2	0,0031	0,33

Адсорбирующиеся добавки образуют достаточно прочные связи с осадком при наложении поляризирующего тока. Этот вывод подтверждается незначительным изменением радиоактивности электрода при увеличении продолжительности его промывки до 30 минут (3-5 % убыль) и наличии фоновой активности в случае 30-минутной выдержки медной подложки и осадка толщиной 5 мкм, полученного из сернокислого электролита, в радиоактивных растворах без наложения тока.

Наряду с адсорбционными явлениями при электроосаждении меди из разбавленных НЭМ важную роль играют диффузионные ограничения подачи добавки к электроду, особенно для винной кислоты. Об этом свидетельствует резкое падение скорости внедрения винной кислоты при снятии принудительной конвекции ( $j_k = 400 \text{ А/дм}^2$ , табл. 3), одновременно ухудшается качество осадка.

**Выводы.** Установлены закономерности разряда-ионизации меди в низкоконцентрированных нитратных растворах с добавками малых концентраций комплексантов. Показано, что механизм образования блестящих слоёв меди связан с включением комплексных соединений меди в кристаллическую решётку, их адсорбцией на поверхности растущего осадка, что вызывает направленность его роста и образование текстур. Тартрат- и этилендиаминтетраацетат-ионы слабо влияют на скорость катодного восстановления нитрат-иона, оказывая при этом эффективное модифицирующее действие на качество получаемых покрытий.

### Список использованной литературы

1. Донченко М.И. Комплексообразование как причина ускорения электроосаждения меди в нитратных электролитах / М.И. Донченко, В.З. Барсуков, Т.И. Мотронюк // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2001. — Т. IX, № 2. — С. 16–23.
2. Влияние  $\text{NO}_3^-$ -ионов на электроосаждение меди / Д.Н. Грицан, Г.В. Пенцова, А.П.Радченкова, Л.М. Платонова // Вестник Харьковского университета. — 1975. — Вып. 6, № 127. — С. 41–46.
3. Выход меди по току и свойства покрытий при меднении в нитратных электролитах / Мотронюк Т.И., Копанецкая Т.Л., Донченко М.И., Антропов Л.И. // Журнал прикладной химии. — 1988. — № 3. — С. 503–507.
4. Влияние комплексообразования на межфазные процессы ионизации и электроосаждения меди в растворах различного состава / Правда А.А., Ларин В.И., Хоботова

Э.Б., Даценко В.В., Добриян М.А. // Збірка тез доповідей III Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії». — Донецьк. — 2007. — С. 166–167.

5. Двойной слой и электродная кинетика / Фрумкин А.Н., Андреев В.Н., Богуславский Л.И. [и др.]. — М.: Наука, 1981. — 376 с.

6. Правда А.А. Влияние комплексообразования на электроосаждение меди из растворов азотнокислой соли / А.А. Правда, А.П. Радченкова, В.И. Ларин // Украинский химический журнал. — 2009. — Т. 75, № 5–6. — С. 101–105.

Надійшла до редколегії 28.02.2013.

#### **А. О. Правда, Г. П. Радченкова, В. І. Ларін ОСОБЛИВОСТІ РОЗРЯДУ-ІОНІЗАЦІЇ МІДІ З НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНИХ НІТРАТНИХ РОЗЧИНІВ**

*Встановлено фізико-хімічні закономірності впливу малих концентрацій комплексантів на процес розряду-іонізації міді в розведених нітратних розчинах, що дозволяє одержувати мідь в компактній формі. Показано інгібуючу дію низьких концентрацій трилона Б і винної кислоти по відношенню до реакції катодного відновлення нітрат-іонів, їх вплив на структуру та інші властивості електролітичних осадів міді. Встановлено і досліджено включення добавок в мідні покриття, що є підтвердженням концепції про безпосередню участь комплексів у катодному процесі.*

**Ключові слова:** мідь, нітратний електроліт міднення, комплексанти, трилон Б, винна кислота.

#### **A. Pravda, A. Radchenkova, V. Larin DISCHARGE-IONIZATION REGULARITIES IN LOW CONCENTRATION NITRATE SOLUTIONS**

*Physico-chemical regularities of complexing agents low concentration influence on copper discharge-ionization process in dilute nitrate solutions have been established, that permits to evolve copper in compact form. The electrolytic deposition of dense copper layers from the nitrate solutions is possible only on the condition of eliminating parallel cathodic reduction of  $\text{NO}_3^-$  ions. We found that the problem can be solved by adding to the nitrate solution of a small amount of complexing agents or anions which are absorbed at the interface and substitute for  $\text{NO}_3^-$  ions in the double-electric layer and provide more stable  $\text{Cu}^{2+}$  complexes than the nitrate ones. The inhibitor effect of the disodium dihydrogen ethylenediaminetetraacetate and tartaric acid on nitrate ion cathode reduction and their influence on copper electrolyte precipitate structure and properties have been shown. As was expected based on modern ideas as to the direct acting of complexes in cathodic reactions, practically all the additives studied were found to be included in the electrolytic deposit. Correlation was found between additive inclusions in the cathodic copper deposit and the stability of complexes formed in the solution, which due to adsorption substitute for the nitrate ions in the double-electric layer. As a consequence, cathodic reduction of the nitrate ions is eliminated and normal conditions are created for copper electrocrystallization and forming of dense, fine-grained shining deposits of copper from the copper nitrate solution. The obtained results contribute to our knowledge of the processes in redox nitrate systems, of the role of coordination and adsorption in the mechanism of electrolytic copper deposition and the effect of anionic nature on the electrolytic copper structure.*

**Key words:** copper, the copper nitrate solution, complexing agents, the disodium dihydrogen ethylenediaminetetraacetate, tartaric acid.

**Правда Алла Алексеевна** – научн. сотр., Научно-исследовательский институт химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина; e-mail: pravda\_alla@email.ua

**Радченкова Анна Петровна** – научн. сотр., Научно-исследовательский институт химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. Харьков, Украина. e-mail: dobriyan@univer.kharkov.ua

**Ларин Василий Иванович** – д-р хим. наук, профессор, директор научно-исследовательского института химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. Харьков, Украина. e-mail: larinv@univer.kharkov.ua.