

## *Pro memoria*

---

### Professor Grigorijus Rozovskis (1929–2005)

---



On 10 November, one of the most prominent Lithuanian chemists Professor **Grigorijus ROZOVSKIS** (10 11 1929–31 01 2005) would have celebrated his 80th birthday. During his long and fruitful scientific career, Professor published many research papers devoted to two main areas – copper(III) compounds and metal sulfide coatings on a dielectric surface for its subsequent metallization. A few years ago, Professor wrote two papers describing in a non-sophisticated form his works in these fields. Below, we present these papers which reflect an important part of the research of Lithuanian chemists.

---

Lapkričio 10 d. profesorius **Grigorijus ROZOVSKIS** (1929 11 10–2005 01 31), vienas iškiliausių Lietuvos chemikų, būtų šventęs savo 80-ąjį gimtadienį. Ilgos ir vaisingos mokslinės karjeros metu Profesorius yra paskelbęs daug mokslinių darbų, skirtų dviem pagrindinėms jo tyrimų sritims – vario(III) junginių tyrimui ir metalų sulfidų dangų formavimui ant dielektrikų paviršiaus, siekiant tuos paviršius metalizuoti. Prieš keletą metų Profesorius dviejuose straipsniuose nesudėtinga forma aprašė savo darbus šiose tyrimų srityse. Čia pateikiami du Profesoriaus straipsniai, atspindintys svarbias Lietuvos chemikų tyrimų sritis.

### Metalų sulfidų dangų susidarymo tyrimų Chemijos institute apžvalga

---

#### NAUJOS TYRIMŲ KRYPTIES ATSIKIDIMO ISTORIJA

Metalų sulfidų dangų tyrimai pradėti 1981 m. Metalocheminių dangų laboratorijoje (dabar Redoks procesų laboratorija). Svarbūs moksliniai ir technologiniai tyrimai šioje laboratorijoje prasidėjo 1953 m., kai tuometinės instituto Neorganinės chemijos laboratorijos vadovu iš Kauno VU buvo pakviestas dirbti chemijos m. kand. A. Prokopčikas. Parinkus moksliniu požiūriu aktualią ir perspektyvią tematiką, jam pavyko subur-

ti gabių mokslininkų grupę. Šiame etape buvo tiriami įvairių oksidatorių – hipochlorito, chlorito, peroksidulfato, perokso-  
boratų ir peroksokarbonatų savybės ir jų katalizinio skilimo reakcijos. Tirdami hipochlorito katalizinio skilimo ypatumus A. Prokopčikas ir P. Norkus susintetino naują vario, kurio oksidacijos laipsnis lygus trims, junginį [1]. Tai buvo pirmoji tokio pobūdžio publikacija Sovietų Sąjungoje. Vėliau man su A. Prokopčiku pasisekė tęsti vario(III) junginių sintezės ir savybių tyrimus [2, 3]. Apie 1960 m. laboratorijoje analizinės chemijos srityje pradėti darbai [4], kurie, deja, 1973 m. nutraukti.

Svarbiausias šio darbų etapo pasiekimas tai, kad susiformavo apgynusių disertacijas darbuotojų grupė, gebanti vadovauti, ruošiant mokslininkų kadrus. Ji, būdama aukštos erudicijos, lanksčiai, esant reikalui, keitė darbų kryptį ir įsitraukė sprendžiant naujas problemas. Būtinybė keisti Neorganinės chemijos laboratorijos tematiką (taip pat pavadinimą) atsirado 1964 m., kai pagal nurodymą „iš viršaus“ prasidėjo instituto tematikos unifikavimas, paliekant tik tyrimus metalų dangų srityje. Laimei, laboratorijoje jau buvo A. Lunecko pradėti hipofosfito katalizinio skilimo bei oksidacijos ant metalų paviršių tyrimai [5], kurie tiesiogiai siejasi su cheminio (t. y. besrovio, *electroless*) nikeliavimo procesu. Tai palengvino pakeisti viso kolektyvo tematiką ir 1965 m. įsteigta A. Prokopčiko vadovaujama Metalocheminių dangų laboratorija. Pavadinimas gal nebuvo pakankamai tobulas, nes žodis *metalochemija* yra gana dviprasmiškas, tačiau jis greitai prigijo.

Šiame veiklos etape daugelį metų dviem kryptimis buvo atliekami moksliniai darbai, glaudžiai susiję galutinio praktinio pritaikymo požiūriu.

Pirmos krypties tyrimai apėmė heterogeninių autokatalizinių redoks reakcijų tarp reduktorių ir metalo jonų, susidarant metalo dangoms, dėsningumą ir mechanizmo tyrimus. Šių tyrimų rezultatai apibendrinti daugelyje kandidatinių (daktaro) disertacijų bei trijuose habilitaciniuose darbuose [6–8]. Šios krypties darbai tęsiasi iki šiol, naudojant naujo tipo reduktorius, tobulesnius tyrimo metodus ir įvairesnius metodinius variantus. Antroji kryptis susijusi su dielektrikų, daugiausia plastikų, padengimu metalo dangomis galvaniniu būdu. Šios krypties, vadinamosios plastikų cheminės metalizacijos, darbai gana greit tapo taikomojo pobūdžio. Buvo tiriami įvairių plastikų metalizacijos būdai, tačiau platų praktinį pritaikymą įgijo dekoratyvinė plastikų, turinčių kaučiuko dalelių, būtent ABS (akrilonitrilobutadienostireno) ir smūgiams atsparaus polistireno, taip pat spausdintinių plokščių kiaurymių galvaninė metalizacija.

Dekoratyvinės plastikų metalizacijos procesas yra daugiastadijinis. Kiekviena stadija buvo atskirų tyrimų objektu [9, 10]. Pirmoji stadija – adhezinis plastiko paviršiaus paruošimas jį šėdinant rūgščiuose oksidatorių tirpaluose, siekiant užtikrinti dangų sukibimą su plastiko paviršiumi. Antroji stadija – ant šėdinto plastiko paviršiaus chemiškai suformuojami metalinio paladžio centrai, kurie toliau katalizuoja nikelio jonų redukciją hipofosfitu cheminio nikeliavimo tirpaluose. Trečioji stadija – susidarius ant paviršiaus plonam nikelio sluoksniui jis jau savaime katalizuoja tolesnį cheminio nikeliavimo procesą (autokatalizė). Tolesnei paviršiaus apdailai gali būti panaudotas bet kuris galvaninio padengimo procesas. Šią technologiją instituto darbuotojai ilgą laiką, kaip ir daugelis firmų pasaulyje, plačiai ir sėkmingai diegė gamyklose, todėl ją galima vadinti „tradicine“.

Prieš keliasdešimt metų, kaip patraukli alternatyva cheminei metalizacijai, atsirado elektrai laidžių vario sulfido sluoksnių formavimo ant plastikų būdai. Ant šių sluoksnių įmanoma tiesiogiai elektrochemiškai nusodinti nikelio dangą. Pakeisti tradicinį dekoratyvinį plastikų metalizacijos metodą

sulfidiniu tapo paranku susipažinus su I. Stavnicerio darbais [11, 12], nors pastarasis ir prieš minėtus straipsnius dosniai demonstravo šį gerokai paprastesnį būdą. Vėliau su juo buvo bendradarbiaujama, toliau plėtojant plastikų metalizacijos procesą sulfidų pagrindu [13]. Šis sorbciniu vadinamas būdas [14, 15] skiriasi nuo tradicinio tuo, kad apsieinama be katalizinių paladžio centrų ant šėdinto paviršiaus sudarymo stadijos bei autokatalizinės reakcijos, t. y. cheminės metalizacijos stadijos. Vietoj jos paviršius apdorojamas metalo junginių ir sulfidų arba polisulfidų tirpaluose, susidarant metalų sulfidams, kurie padengiami galvaniniu nikeliumi.

Šį procesą tyrė moksliniu pagrindu, kūrė tolesnius jo variantus bei diegė gamyboje Chemijos instituto, VU Ekonomikos fakulteto [16] bei KTU Neorganinės chemijos fakulteto darbuotojai, vadovaujami prof. V. Janickio. Pastarieji vysto gana savitą kryptį, vario sulfido dangų sudarymui panaudodami savo daugiametę patirtį politionatų chemijos srityje. Chemijos instituto darbuotojai jų sukurtą plastikų metalizacijos technologiją vario sulfidų pagrindu įdiegė daugiau kaip 30 buvusios SSSR gamyklų, Bulgarijoje, o 1993 m. šios technologijos licencija parduota Vokietijos firmai ATOTECH. Parduotos technologijos autoriai: L. Naruškevičius, G. Rozovskis, M. Baranauskas.

1995 m. Chemijos institute buvo pasiūlyta dekoratyvinės metalizacijos tikslams ant ABS plastiko paviršiaus vietoje vario sulfido formuoti kobalto sulfido sluoksnius [17]. Dėl privalumų, kuriais pasižymėjo metalizacijos procesas kobalto sulfido pagrindu, licenciją šiam procesui nupirko JAV firma ENTHONE – OMI, kuri kartu su Chemijos institutu jį užpatentavo [18]. Patento autoriai: L. Naruškevičius, G. Rozovskis, M. Baranauskas, J. Vinkevičius bei firmos atstovai A. Mobius ir P. Pies.

Šiame straipsnyje pateikiami Chemijos instituto darbuotojų mokslinių ir technologinių tyrimų rezultatai, susiję su vario ir kobalto sulfidinių dangų formavimu. Jame aprašomi tik, mano nuomone, kokybiniu požiūriu nauji rezultatai ir dėsningumai, cituojant tik darbus, paskelbtus daugiausia periodiniuose mokslo leidiniuose, arba disertacijas.

## SORBCINIŲ METODŲ TRUMPA CHARAKTERISTIKA

Sorbciniai metalų sulfidų dangų susidarymo plastikų paviršiuje metodai skirstomi į difuzinius ir adsorbacinius.

**Difuzinis metodas.** Vykdoma sieros difuzija į plastiko gilumą, po to veikiant vario(I) jonais susidaro vario sulfidas. Pirmieji sėkmingi elektrai laidžių vario sulfidų sluoksnių susidarymo metodų tyrimai Chemijos institute (ir Lietuvoje) buvo pradėti kaip tik taikant difuzinį metodą [19, 20], tačiau vėliau jie instituto darbuose neatsispydė. Tai įvyko todėl, kad tokiems plastikams kaip ABS ir smūgiui atsparus polistirenas, kurie pritaikyti dekoratyvinei metalizacijai ir kurių cheminė–galvaninė metalizaciją plačiai diegė instituto darbuotojai, tinkamas pasirodė tik adsorbacinis vario sulfidų dangų susidarymo metodas.

**Adsorbcinis metodas.** Plastiko paviršius apdorojamas Cu(II) + Cu(I) arba amoniakinių kompleksų tirpalais, plaukamas vandeniu (ant paviršiaus įvykusios vario junginių hidrolizės metu susidaro vario hidroksidai) ir veikiamas natrio polisulfido arba sulfido tirpalu. Pakankamam paviršiaus elektros laidumui pasiekti minėtos stadijos (ciklai) kartojamos 2–3 kartus. Čia pateikta paprasčiausia principinė schema, kuri buvo pasiūlyta Chemijos instituto ir VU Ekonomikos fakulteto darbuotojų (autoriai M. Baranauskas, A. Žebrauskas, A. Prokopčikas, M. Šalkauskas) [21] ir pagal kurią atitinkamai patobulinus institute [22, 23] (autoriai G. Rozovskis, L. Naruškevičius, M. Baranauskas, G. Bikulčius) buvo plačiai diegiami plastikų dekoratyvinės metalizacijos procesai.

## VARIO SULFIDO DANGOS

**Plastikų metalizacijos procesų tyrimai.** Pirmuosius vario sulfido dangų susidarymo ant plastikų tyrimus Chemijos institute 1981–1985 m. atliko, vadovaujant A. Prokopčikui, instituto neakivaizdinis aspirantas VU Ekonomikos fakulteto darbuotojas M. Baranauskas. Jo darbe tirtas vario sulfido dangų ant polietileno plėvelės susidarymas difuziniu metodu. Plėvelė buvo prisotinama siera natrio polisulfido tirpale:  $\text{Na}_2\text{S} + (n-1)\text{S} = \text{Na}_2\text{S}_n$ , nustačius, kad optimaliausiu atveju  $n > 4$ . Po to praplovus vandeniu plėvelė buvo merkiama į Cu(I) chloridinio komplekso maišomą arba nemaišomą tirpalą, kuriame ir susidarydavo vario sulfido danga  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , kurio  $0 < x < 1$ . Darbas vertingas pirmiausia tuo, kad parodyta elementinės sieros difuzijos į polietileno vidų galimybė nenaudojant organinių tirpiklių, kurie dažniausiai veikia polimerą apsunkindami proceso mechanizmo išaiškinimą. M. Baranausko disertaciniame darbe [20] pasiūlytas sulfidinių dangų ant polietileno susidarymo mechanizmas, kuris pagrįstas eksperimentine medžiaga, termodinamine argumentacija ir kinetinių bandymų rezultatais. Vario junginių tirpale pradinėje stadijoje plastiko paviršiuje vyksta reakcijos  $2\text{Cu}^+ + \text{S} = \text{CuS} + \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuS} + 2\text{Cu}^+ = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{S} = \text{CuS}$ . Antrame tirpale formuojantis vario sulfido sluoksniams  $\text{Cu}^+$  jonai difunduoja (greičiausiai vis dėlto difunduoja chloridiniai vario(I) kompleksai) iš šio komplekso tirpalo per vario sulfido sluoksnį link difundavusio pirmame tirpale elementinės sieros tirpalo polietilene, arba siera keliauja iš polietileno link vario sulfido sluoksnio. Maišant vario(I) junginių tirpalą, vario sulfido susidarymo greitį limituoja sieros difuzija ir dėl redoks reakcijų susidaro sulfidas, artimas  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Nemašant tirpalų, procesą iš pradžių limituoja vario(I) difuzija iš tirpalo ir susidaro junginys, artimesnis CuS, o kai sumažėja sieros kiekis polietilene, pradeda limituoti sieros difuzija ir galų gale šiuo atveju turime junginį, artimesnį  $\text{Cu}_2\text{S}$  sudėčiai. Nuo šių faktorių, taip pat pačio vario sulfido difuzijos priklauso dangos įsiterpimo gylis, t. y. ar sulfidas susidaro polietileno paviršiuje, ar įsiterpia į gylį. Siera į reakcijos zoną patenka iš polietileno, o Cu(I) – slenkant pro reakcijos produktą – vario sulfidą.

Baranausko disertacijoje [20] taip pat pateikti, tiesa, ne-gausūs, vario sulfido susidarymo polietileno plėvelės paviršiuje adsorbciniu metodu tyrimų rezultatai. Pažymėta, kad šis metodas, palyginus su difuziniu, yra blogesnis, nes laidžios dangos susidaro po kelių ciklų ir net šiuo atveju vario sulfido sluoksnio varža yra didoka. Be to, sunkiau pasiekiamas geras dangos ir plastiko sukibimas. Tačiau, kaip minėta, visi tolesni instituto praktiniai ir teorinio pobūdžio tyrimai susiję su vario sulfido dangų susidarymu, taikant adsorbcinį metodą, pradžia kuriam davė kaip tik Baranausko disertacijos rezultatai.

Vario sulfido dangų ant turinčių kaučiuko daleles plastikų ypatumai atspindi L. Naruškevičiaus (vadovas G. Rozovskis) [24] bei šiek tiek G. Bikulčiaus (vadovai G. Rozovskis ir M. Šalkauskas) [25] disertacijose. Abiem disertacijoms būdinga tai, kad jose lyginami tradicinės cheminės metalizacijos ir naujo sulfidinio metodų elgsena ir dėsningumai, o G. Bikulčiaus dar net didesnė darbo dalis buvo atlikta tiriant tradicinę cheminės metalizacijos procesą.

Pagrindiniu disertacijos objektu L. Naruškevičius pasirinko vario sulfido dangų adhezijos ant smūgiui atsparaus polistireno (SAPS) tyrimus, motyvuodamas tuo, kad SAPS struktūriškai paprastesnis už ABS, be to, jame stambesnės kaučiuko globulės. Kitaip tariant, tai patogesnis ir, be to, dar gerokai mažiau už ABS išnagrinėtas adhezijos mechanizmo tyrimo objektas. Tačiau, kaip bus parodyta toliau, rasti dėsningumai pareikalavo papildomų tyrimų [24–26], panaudojant ABS plastiką.

Pagrindinis disertacijos [24] ir jos pagrindu paskelbtų publikacijų [13, 26–30], kuriose apibendrinti  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , CuS ir cheminio Cu adhezijos tyrimai ant SAPS ir ABS paviršių, nuopelnas tai, kad įrodytas nemechaninės adhezijos vaidmuo, užtikrinant dangos ir plastiko sukibimą, bei išaiškintas minėtų sulfidinių ir nesulfidinių pasluoksnių sukibimo su plastikų, o konkrečiai (tai svarbu), sukibimo su plastikų kaučiuko dalelėmis, mechanizmas, parodant, kad adhezijos specifika priklauso nuo dangos prigimties.

Pažymėtina, kad darbo [24] išvados buvo patvirtintos praėjus 15 metų, kai atsirado naujos aparatūrų ir metodikų požiūriu galimybės ir kai buvo nagrinėjamas visai naujas objektas, būtent tiriant kobalto sulfido dangų susidarymą bei lyginant šių ir vario sulfido dangų adheazines savybes [31, 32]. Smulkiau apie šių tyrimų rezultatus bus kalbama 4 skyriuje.

Darbe [24] SAPS plokštelės arba 50 μm storio plėvelės buvo ėsdinamos labai trumpą laiką (10 s) kambario temperatūroje 16,6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{CrO}_3$  tirpale. Tokios švelnios ėsdinimo sąlygos buvo parinktos tam, kad kuo silpniau dėl paviršiaus šiurkštėjimo ir kaučiuko globulių išėsdinimo pasireikštų mechaninio sukibimo veiksnys. SAPS paviršiaus ėsdinimas rūgščiame oksidatoriaus tirpale buvo derinamas su paviršiaus apdorojimu ksileno emulsijoje. ABS plastiko paviršius irgi buvo ėsdinamas palyginti trumpą laiką kambario temperatūroje 14 M sulfato rūgšties, prisotintos  $\text{CrO}_3$ , tirpale, t. y. daug švelnesnėmis sąlygomis, negu siekiant užtikrinti gerą mechaninį sukibimą tradiciškai ėsdinant ilgesnį laiką 60–70 °C temperatūroje.



$\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  danga ant ABS gaunama pamerkiant plastiko paviršių į amoniakinį Cu(II) ir Cu(I) kompleksų mišinio tirpalą, o po to, praplovus vandeniu, merkiant į  $\text{Na}_2\text{S}_n$  (čia  $n \approx 4,5$ ) tirpalą. CuS dangos atveju ABS paviršius buvo apdorojamas vien Cu(II) amoniakinio komplekso tirpalu, o sulfidas susidarydavo  $\text{Na}_2\text{S}$  tirpale. Cheminis variavimas buvo atliekamas Majarso–Veino tirpale [9].

Darbe [13] buvo tirtas Ni galvaninės dangos, nusodintos per vario sulfido pasluoksnį ant SAPS paviršiaus, sukibimas su plastiko paviršiumi, atsižvelgus į jos adhezinių paruošimą, kuris buvo atliekamas derinant trumpalaikį esdinimą  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale kambario temperatūroje su tolesniu esdinimu ksileno emulsijoje (KE). Parodyta, kad atsiluoksniuojant nuo SAPS paviršiaus nikelio dangai, kartu su danga atsiluoksniuoja ištinė plastiko plėvelė, t. y. vyksta priepaviršinio SAPS sluoksnio kohezinis trūkimas. Taigi apie tikslią adhezijos vertę šiuo atveju negalima kalbėti. Tai yra SAPS trūkumas, palyginti su ABS, nepaisant minėto SAPS, kaip tyrimo objekto, privalumų. Tačiau aišku, kad visais atvejais adhezijos vertė turėjo būti didesnė, nei limituojantis atsiluoksniavimą kohezijos dydis. Darbe nustatyta, kad didinant SAPS pamerkimo ksileno emulsijoje trukmę, didėja atsiluoksniavimo jėga (P), gylis, kuriame vyksta kohezinis trūkimas, ir trūkimo paviršiaus šiurkštumas. Greičiausiai dėl šiurkštumo padidėjimo didėja P vertė. Kohezinis trūkimas vyksta ksileno prasiskverbimo ribos zonoje. Skverbimosi greitį limituoja ksileno difuzija iš KE tūrio į SAPS paviršių. Reiškia ksileno skverbimasis į plastiko gylį yra greitas procesas.

Didinant pamerkimo į KE trukmę nuo 30 iki 360 s, P vertė padidėja nuo 0,7 iki 1,7 kN/m [13]. Bet jau po 5 s pamerkimo į KE [27] ant paviršiaus atsiveria kaučiuko globulės ir jų užimamas plotas didėja ilginant veikimo trukmę. Tai rodo, kad stireninė plėvelė, dengianti kaučiuko globules, yra plona. Nurodytomis adhezinio paruošimo sąlygomis  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalas nekeičia paviršiaus morfologijos ir, nederinant jo panaudojimo su KE veikimu, plastikas su danga nesukimba. Kita vertus, atvėrus kaučiuko globules, bet prieš tai ar po to nepaėsdinus  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale, irgi nepasiekiami net minimalaus sukibimo. Peršasi išvada, kad atsiverusios kaučiuko globulės užtikrina gerą dangos sukibimą, o  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalas jas oksiduoja, sudarydamas polines grupes, kurios ir sąlygoja adheziją. Tai, kad SAPS–danga ryšį užtikrina kaučiuko globulės, parodo toks bandymas: jeigu atplėštą kartu su danga plastiko sluoksnį tirpinti etilacetate, tai ant paviršiaus lieka tik tos kaučiuko globulės, kurių tankis paviršiaus ploto vienetu nepriklauso nuo pamerkimo į KE trukmės.

Straipsnio [27] duomenų pagrindu buvo padaryta pakanamai drąsi išvada, kad  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  dangos adheziją (iki 1,2 kN/m) su SAPS, gaunamą derinant trumpalaikį (10–15 s) išlaikymą  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale, kai  $t \approx 20$  °C, su apdorojimu ksileno emulsijoje (5–180 s) lemia ne mechaniniai, o fizikiniai–cheminiai veiksniai.

Palyginus  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ir CuS dangų susidarymą SAPS paviršiuje rastriniu elektroniniu mikroskopu JXA 50A nustatyta, kad  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  dangos, kitaip nei CuS, įsiterpia į kaučiuko globules [28]. Todėl, suformavus  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  dangą, gaunamas maksimalus

sukibimas iš karto. Tuo tarpu CuS dangos, gautos išlaikant Cu(II) (be Cu(I)) ir  $\text{Na}_2\text{S}$  tirpaluose, sukibimas su SAPS paviršiumi pradžioje yra menkas ir tik ilgai, laikant mėginį ore, adhezija didėja, pasiekdama maksimalų dydį, kuris vis tik silpnesnis, negu  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  atveju. Dar lėtesnis sukibimo su SAPS paviršiumi stiprio augimas, išlaikant mėginį ore, ir mažesnė pasiektos galų gale maksimalios adhezijos vertė paviršiaus padengimo cheminiu variu atveju [29, 30].

Panašus reiškinys pastebimas ir tiriant dangų susidarymą ABS paviršiuje [26]. Sukibimo stipris priklauso nuo dangų kilmės:  $P_{\text{Cu}_{2-x}\text{S}} > P_{\text{CuS}} > P_{\text{Cu}}$ . Cituojamame darbe taip pat parodyta, kad plastiko paviršiaus išėsdinimas yra nepastebimas ir būdingų mikroįdubimų jame nesusidaro, kai ABS paviršius trumpai veikiamas neaukštos temperatūros  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalais, tačiau paviršiuje susidaro funkcinės grupės, dėl kurių plastikas ir danga gerai sukimba (1 kN/m).

Specialiais bandymais [24, 29, 30] buvo nustatyta, kad minėto adhezijos didėjimo bėgant laikui priežastis glūdi vandens pasišalinime iš tarpfazinio sluoksnio. Kitaip nei  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  dangos, CuS ir Cu dangos susidaro ant plastiko hidratinės plėvelės. Parodyta, kad tarpfazinis vanduo ne tik pasišalina garuojant, bet ir gali būti išstumtas veikiant tarpfazinei jėgai, greičiausiai Van-der-Vaalso.

Chemijos institute buvo atlikti vario sulfido dangų susidarymo anksčiau minėtu sorbciniu metodu tyrimai ne tik ant ABS, bet ir ant kai kurių kitų plastikų, būtent, ant polikarbonatų be užpildų ir su įvairiais užpildais [33, 34] bei ant vinilito [33, 35, 36]. Tiriant dangos sukibimą su polikarbonatu buvo nustatytas užpildų vaidmuo gerinant adhezines plastiko savybes. Esant AlN užpildui elektrolitiškai nusodintos ant  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  nikelio dangos sankabumas su polikarbonato paviršiumi padidėja nuo 1,4 iki 4 kN/m. Tai bandoma aiškinti cheminiu ryšių susidarymu. Esant AlN užpildui padidėja ir chemiškai sudarytos Cu dangos sankabumas, tačiau gaunama maksimali sankabumo vertė yra gerokai mažesnė, negu  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  atveju. Polikarbonatų ir vinilito atveju, kitaip nei ABS [37] ir SAPS [38], vyksta sieros sorbcija ir difuzija į gilumą. Radioaktyvių indikatorių metodu buvo nustatyta, kad didėjant polisulfide  $\text{Na}_2\text{S}_n$  grandinės ilgiui ( $n = 1-4$ ), didėja  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_n^{2-}$  sorbcija. Formuojant vinilito, ABS ir SAPS paviršiuje  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  sluoksnį sorbciniu metodu, didinant polisulfido grandinės ilgį, didėja  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  elektrinis laidumas ir  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  kiekio prieaugis.

Pastarųjų darbų [33–38] autoriai nuo 1994 m. daugiausia dėmesio skyrė vario sulfido dangų susidarymo elektrocheminiams tyrimams. Šie tyrimai sudarė I. Možginskienės disertacijos [35] (vadovas J. Vinkevičius) ir J. Vinkevičiaus habilitacinio darbo [33] pagrindą. Šios krypties sėkmingi rezultatai yra didelis S. Pilytės nuopelnas.

**Elektrocheminė  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  sluoksnių elgsena.**  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  sluoksniai buvo formuojami ir tiriami stiklinės anglies paviršiuje, kartais ant Cu elektrodo. Šie sluoksniai buvo sudaromi naudojant tokią pat metodiką, kaip ir ABS paviršiaus dengimo atveju. Pirmame tirpale paviršius apdorojamas vario amoniakiniais kompleksais (Cu(II) + Cu(I), Cu(II) arba Cu(I)),

kurie plaunant po to vandeniui hidrolizuojasi, o hidrolizės produktai lieka ant paviršiaus. Antrame tirpale įvyksta vario hidrolizės produktų ir polisulfidų arba sulfidų reakcija ir jos metu susiformuoja elektrai laidūs metalo sulfido dangos. Šis kelių stadijų ciklas būdavo kartojamas, nes technologiniu požiūriu siekiant gauti pakankamai laidžią dangą, tinkamą elektrocheminiam nikeliavimui, yra būtini keli ciklai. Tyrimai [33, 35, 39–50] buvo atlikti taikant chronopotenciometrinį bei potenciodinaminės ciklinės voltamperometrijos metodus. Kaip pagalbinė (kartais ir esminė) priemonė buvo pritaikytas rentgenofotolektroninės spektroskopijos (RFES) metodas (tyrimus atliko V. Jasulaitienė). Chronopotenciometrijos redukcijos metodu ant stiklinės anglies [39] ir ant vario elektrodo [40] tirta  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  sudėtis. Nustatyti [40] Cu(I) redukcijos ( $\leq 0,4\text{ V}$ ) ir Cu(II) ( $\leq 0,8\text{ V}$ ) bei vario sulfidų redukcijos stadijos ( $\leq 0,95\text{ V}$ ) potencialai.  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  katodinė redukcija vyksta viena stadija tiek šarminėje, tiek rūgštinėje terpėje. Tai patvirtina kitų autorių tyrimų rezultatus, kad  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  yra individualus nestechiometrinės sudėties junginys, o ne CuS ir  $\text{Cu}_2\text{S}$  mišinys. Taip pat nustatyta, kad nestechiometrinio junginio elektrocheminė redukcija yra negrįžtamas procesas [39–43]. Ant stiklinės anglies elektrodo, kitaip nei vario elektrodo, abiem taikytais elektrocheminiais metodais buvo rasta elementinės sieros (ant Cu elektrodo ji, matyt, sureaguoja su Cu(I)), kurios dalis dangoje siekdavo iki 30 %). Darbe [49] pateikti duomenys gana vienareikšmiškai paaiškina, kodėl Cu(II) amoniakiniame tirpale būtinas Cu(I) amoniakinio komplekso priedas. Sąveikaujant adsorbuotam  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  su  $\text{Na}_2\text{S}_n$  susidaro nestabilūs Cu(II) polisulfidai, kurie vykstant vidinei redoks reakcijai, skyla į  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  (čia  $2-x > 1,91$ ) ir elementinę sierą. Dėl to, naudojant dangų sudarymui Cu(II) junginius, juose su kiekvienu ciklu padidėja S° kiekis. Tuo tarpu  $\text{Cu}(\text{II}) + \text{Cu}(\text{I})$  amoniakinių kompleksų atveju, kartojant sulfidinės dangos sudarymo ciklą, elementinė siera surišama Cu(I) jonais. Dėl CuS ir Cu(I) reakcijos sumažėja 2–x vertė  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  junginyje.

Buvo tiriama vario sulfido dangų sąveika su  $\text{Ag}^+$  [45] ir  $\text{Pd}^{2+}$  [46, 47] jonais. Tiriant sąveiką su sidabro jonais nustatyta, kad pirmiausia elementinė siera redukuoja  $\text{Ag}^+$  jonus. Lėčiau vyksta  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ir  $\text{Ag}^+$  jonų redoks ir mainų reakcijos, susidarant  $\text{Ag}^0$  ir  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Sąveikaujant su paladžio jonais, vyksta  $\text{Pd}^{2+}$  redukcija ir dangoje randama iki 75 at. % paladžio, iš kurių ~90 % yra metalinės būsenos. Kaip buvo galima numatyti, po sąveikos su taurių metalų jonais dangą galima variuoti tiek rūgštiniuose, tiek šarminiuose variavimo elektrolituose. Darbe [51] kalbama apie PdS, tiesiogiai nusodintą adsorbiciniu metodu: paviršiaus apdorojimas paladžio amoniakinio komplekso tirpale, plovimas vandeniui ir po to sulfidinimas  $\text{Na}_2\text{S}_n$  tirpale ( $n = 1-4$ ). Nustatyta, kad katodinė paladžio sulfido redukcija 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale vyksta vandenilio skyrimosi srityje.

Vertingiausias, mano nuomone, moksliniu fenomenologiniu ir tuo labiau praktiniu požiūriu elektrocheminių tyrimų rezultatas yra tai, kad vaizdžiai parodyta, kodėl ant vario sulfido dangos negalima nusodinti vario dangos iš rūgštaus

variavimo elektrolito (tai būtų labai pageidautina spausdintinių plokščių metalizacijos procesui), tuo tarpu šios dangos lengvai elektrochemiškai nikeliuojasi. Šis rezultatas buvo svarbiausias I. Možginskienės disertacijos [35] pasiekimas. Geriausiai tai suformuluota publikacijoje [44]. Jos išvada verta pacituoti: „Elektrocheminis metalų nusodinimas ant  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  dangos dielektrikų paviršiuje įmanomas tik suredukuojant  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  iki  $\text{Cu}^0$ , todėl ant laidaus vario sulfido sluoksnio dielektrikų paviršiuje elektrochemiškai nusėda tik tie metalai, kurių išsiskyrimo potencialai yra neigiamesni arba lygūs  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  redukcijos potencialui tame pačiame tirpale“. Šio dėsningo išaiškinimas atvėrė galimybę taip patobulinti technologinį procesą, kad taptų įmanoma vario sulfidų dangas padengti variu iš rūgščių elektrolitų. Tam reikalinga papildoma stadija technologiniame procese:  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  sluoksnį elektrochemiškai redukuoti iki  $\text{Cu}^0$ , pavyzdžiui, neutralios druskos tirpale, o tik susidarius  $\text{Cu}^0$  dangai atlikti elektrocheminį variavimą rūgščiame elektrolite.

Baigiant vario sulfidų dangų susidarymo tyrimų apžvalgą, verta paminėti dar vieną darbą [52], kuriame aprašyti ant stiklinės anglies elektrodo paviršiaus nusodintos ZnS sąveikos su Cu(II) ir Cu(I) jonais tyrimai ciklinės voltamperometrijos metodu. ZnS danga gauta apdorojant elektrodą amoniakiniame cinko komplekso tirpale, po to plaunant paviršių vandeniui (hidrolizė) ir sulfiduoju  $\text{Na}_2\text{S}$  tirpale. Sąveikaujant ZnS dangai su Cu(II) jonais susidarydavo  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $1,4 \leq 2-x \leq 2$ ) ir  $\text{S}^0$ , o sąveikos su Cu(I) rezultatas –  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

## KOBALTO SULFIDO DANGOS

1986 m. Stavniceris [53] atkreipė dėmesį į galimybę gauti kobalto sulfido dangas, o 1995 m. Chemijos institute [17] pasiūlyta dekoratyvinės metalizacijos tikslams ant ABS plastiko paviršiaus, vietoj plačiai pasaulyje paplitusios vario sulfido laidžios dangos, formuoti kobalto sulfido sluoksnį adsorbiciniu metodu. Visi pirmieji darbai tiriant kobalto sulfido dangų susidarymą buvo atliekami pagal tokią pačią, kaip ir vario sulfido dangų, susidarymo schemą. Būtent, pirmame tirpale plastiko paviršius pamerkiamas į tirpalą Co(II) amoniakinių kompleksų, kurie, plaunant po to vandeniui, hidrolizuojasi, o hidrolizės produktai lieka ant paviršiaus. Antrame tirpale įvyksta susidariusių kobalto junginių hidrolizės produktų ir  $\text{Na}_2\text{S}$  reakcija ir jos metu susiformuoja kobalto sulfido dangos, tinkanti tolesnio paviršiaus elektrocheminio nikeliavimo proceso realizavimui.

Tam, kad ant vario sulfido būtų galima elektrocheminiu būdu nusodinti nikelį, minėtos operacijos kartojamos 3–4 kartus. Priešingu atveju galvaninių dangų nepavyksta nusodinti. Tuo tarpu visai analogiškai formuojant kobalto sulfido dangas pakanka vieno ciklo. Kitas vario ir kobalto sulfidinių dangų skirtumas: suformuotų, tinkamų nikeliavimui vario sulfido dangų varža yra ir būtinai turi būti ne didesnė kaip keli šimtai  $\Omega/\text{cm}^2$ , tuo tarpu kobalto sulfido dangų atveju paviršiaus varža gali būti didesnė nei  $10^{12}\ \Omega/\text{cm}^2$  ir to pakanka galvaninei nikelio dangai nusodinti. Šie faktai liu-

dijo apie vario ir kobalto sulfidinių dangų savybių skirtumus ir apie kobalto sulfido sluoksnių padengimo technologijos tobulinimo būtinumą.

Tačiau gana ilgą laiką visų instituto darbuotojų publikacijose aprašyta metodika buvo visiškai tokia pati, kaip tiriant vario sulfido dangos susidarymą adsorbiciniu metodu. Kobalto sulfido dangų susidarymo ant ABS paviršiaus bandymuose buvo kaupiama fenomenologinė medžiaga apie kobalto junginių kiekio ant paviršiaus priklausomumą nuo padengimo ciklų skaičiaus, naudojamų polisulfidų grandinės ilgio, tirpalų temperatūros [54, 55]. Pažymėtina, kad po 7 ciklų dangos varža buvo  $10^7 \Omega$  eilės [55], nepaisant to, kad padengti dangą elektrocheminiu nikeliu jau įmanoma po 1 ciklo. Deja, ir tyrimams elektrocheminiais bei RFES metodais buvo panaudotos kobalto sulfido dangos, suformuotos kaip vario sulfido dangos.

Lygiagrečiai, panaudojant empirinių ir mokslinių eksperimentų rezultatus bei nagrinėjant teoriniu požiūriu šių dangų susidarymo elgsenos ypatybes, buvo tobulinamas kobalto sulfido dangų susidarymo procesas technologiniu požiūriu (L. Naruškevičius, G. Rozovskis, B. Šimkūnaitė). Tačiau dėl žymios gautų rezultatų komercinės, jau iš dalies realizuotos, vertės publikacijos šiuo klausimu buvo pristabdytos ir tik pastaruoju metu rezultatai iš dalies, labiausiai disertacijoje [31], atskleidžiami.

**Elektrocheminė kobalto sulfido sluoksnių elgsena.** Remdamasis išdėstyta medžiaga pirmiausia pateiksiu publikacijas, kuriose panaudota metodika, analogiška vario sulfido dangų gavimo metodikai. Pagal šią metodiką buvo atlikti visi elektrocheminiai sulfidinės dangos ant anglies stiklo elektrodų tyrimai, daugiausiai panaudojant ciklinės voltamperometrijos metodu ir papildomai – dangos sudėties tyrimai rentgenofotoelektroninės spektroskopijos (RFES) metodu [54, 56–60].

Pirmame šios serijos darbe [56] ciklinės voltamperometrijos metodu 0,1 M KClO<sub>4</sub> arba NaOH tirpaluose ištirta gautų kobalto sulfido dangų elektrocheminė elgsena. Jame pateikti duomenys, kurie gali būti paaiškinti Co(III) junginio, būtent, Co(OH)S, buvimu paviršiuje. Analogiškus rezultatus, liudijančius apie kobalto(III) sulfidų susidarymą, parodė ir RFES metodu gauti duomenys [57, 58]. Tose pačiose publikacijose nustatyta, kad prieš sulfidinimą (po hidrolizės vandeniui) ant paviršiaus yra Co(OH)<sub>2</sub> ir Co(OH)O, t. y. kobalto(II) ir kobalto(III) hidroksidai ir hidroksijunginiai. Šių darbų rezultatai paaiškina, iš kur dangoje atsiranda Co(III) junginiai. Esmė yra tai, kad hidrolizės produktai – kobalto hidroksidai – ploname vandens tirpalo paviršiniame sluoksnyje termodinamiškai lengvai oksiduojasi net oro deguonimi.

Vertingiausias rezultatas, tiriant kobalto sulfido elektrocheminę elgseną, yra paaiškinimas, kodėl ant jo elektrolitiškai nusodinti galima tik nikelį: nikelio išsikrovimo potencialas neigiamesnis, negu kobalto sulfido dangos redukcijos potencialas tame pačiame tirpale, o vario iš rūgštaus elektrolito nusodinti neįmanoma, nes jo potencialas teigiamesnis. Iš čia išplaukia išvada, kad elektrocheminis metalų nusodinimas ant

kobalto sulfido sluoksniu padengtų dielektrikų įmanomas tik prieš tai suredukavus kobalto sulfidą iki metalinio kobalto.

**Co(III) koloidinių junginių vaidmuo metalizuojant plastikus.** Anksčiau minėtuose darbuose buvo konstatuotas Co(III) junginių atsiradimas dangoje. Bandyta kovoti su šiuo fenomenu. Pavyzdžiui, siekiant išvengti kobalto(II) amoniakinio komplekso oksidacijos oro deguonimi, į jo tirpalą buvo pridedama reduktoriaus. Tai, žinoma, negalėjo pakeisti galutinio rezultato, nes, kaip minėta, oksidacija vyksta po hidrolizės, būtent kai Co(OH)<sub>2</sub> oksiduojamas oro deguonimi iki Co(OH)O. Šiuo atveju, matyt, susidaro koloidiniai Co(III) junginiai, kurie „prilimpa“ prie paviršiaus. Sulfidų tirpale ant paviršiaus vyksta jų sulfidizacija.

Pirmame proceso tobulinimo etape kobalto(II) junginių tirpale buvo vykdoma Co(II) oksidacija vandenilio peroksidu. Tai sudarė Europos patento [18] ir parduotos ENTHONE–OMI firmai licencijos pagrindą. Šios licencijos dalį sudarė ir ABS paviršiaus metalizacijai paruoštas naujos sudėties esdinimo tirpalas. Vietoje ekologiškai nepageidautino CrO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> buvo paruoštas rūgštus permanganatinis esdinimo tirpalas.

Antrame proceso tobulinimo etape buvo sėkmingai realizuota idėja, kad geriau iš anksto kobalto junginių tirpale suformuoti Co(III) junginių stabilias koloidines daleles, negu laukti jų pasigaminimo paviršiuje plaunant vandeniu. Šių tyrimų rezultatai visai neseniai paskelbti trijuose straipsniuose [32, 61, 62] ir apibendrinti B. Šimkūnaitės disertacijoje [31] (vadovas L. Naruškevičius). Visuose bandymuose tiriant naujo tipo kobalto junginių tirpalus buvo eliminuojamas hidrolizės procesas. Paviršius buvo plaunamas ne vandeniu, o foniniame tirpale, kurio sudėtis tokia pat, kaip ir tiriamojo kobalto junginių tirpalo, tik be kobalto junginių. Foniniame tirpale hidrolizė nevyksta ir kobalto jonai, jeigu nėra koloidų, nuo paviršiaus nusiplauna. Joks sulfidinimas ir elektrocheminis nikeliavimas tokiu atveju neįmanomas.

Koloidinės dalelės kobalto junginių tirpale pasigaminavo atliekant jame hidrolizės procesą, t. y. sudarant sąlygas pasigaminti Co(OH)<sub>2</sub>, kuris būdavo tuoj pat oksiduojamas vandenilio peroksidu iki koloidinio CoOOH arba Co(OH)<sub>3</sub> ir po to stabilizuojamas pridedant amonio jonų.

Parodyta [61], kad, apdorojant paviršių koloidinių Co(III) dalelių tirpale, sėkmingai galvaninei metalizacijai yra pakankama dviem eilėms mažesnė kobalto junginių koncentracija, palyginti su nekoloidiniais tirpalais, kuriuose koloidai susidaro plaunant vandeniu (hidrolizė) po apdorojimo kobalto(II) amoniakinio komplekso tirpale. Sulfidinės dangos, gautos naudojant koloidinį tirpalą, kvadrato elektrinė varža keletu eilių mažesnė, negu gautosios naudojant nekoloidinį tirpalą, tai aiškinama didesniu sulfidinės dangos tankiu pirmuoju atveju.

Nustatyta [62] (nustatė Z. Mockus), kad koloidinių dalelių tirpale krūvis, esant mažesnėms kobalto junginių koncentracijoms, yra neigiamas, o esant didesnėms – teigiamas. Kuo didesnė amonio jonų koncentracija tirpale, tuo labiau, esant mažesnėms kobalto junginių koncentracijoms, koloidinių dalelių krūvis kinta iš neigiamo į teigiamą. Manoma [31, 62], kad koloidinių dalelių branduolį sudaro CoOOH



(arba  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ), o išorinį sluoksnį, kai tirpale nėra amonio jonų, esant mažam kobalto jonų pertekliui, sudaro rūgšties anijonas, esant didesniai pertekliui – kobalto jonai ( $\text{CoA}^+$ ). Amoniakiniame tirpale, esant pakankamai kobalto ir amonio jonų koncentracijai, išorinį dalelių sluoksnį gali sudaryti  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_{6-x}$  arba  $\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-x}$ .

Po sulfidavimo ABS plastiko paviršiuje ~1 nm gylyje kobalto ir sieros at.% santykis sudaro ~1,5 [31] (nustatė A. Sudavičius).

Panaudojus atominės jėgos mikroskopiją (AJM) [31, 62] (matavo A. Kaliničenko) nustatyta, kad kobalto sulfido sluoksnį ant ABS plastiko sudaro įvairaus dydžio apvalios dalelės (sferoidai). Senstant sluoksnio sudarymui naudojamam kobalto junginių tirpalui, daugelio sferoidų skersmuo nuo kelių nanometrų eilės padidėja iki keliasdešimt nanometrų. Atitinkamai iki kelių kartų padidėja kobalto sulfido kiekis ant ABS plastiko paviršiaus.

Pagrindinė Co(III) koloidų dalis ant ABS plastiko paviršiaus nusėda pirmomis plastiko apdorojimo zolyje sekundėmis [31]. Taip pat pirmosios ABS kontakto su zoliu sekundės sąlygoja sulfidinio sluoksnio ant ABS kvadrato varžos didžiausią sumažėjimą [61]. Kobalto junginių kiekis ant ABS paviršiaus nepriklauso nuo kobalto zolio koncentracijos  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M} - 17,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  kobalto junginių koncentracijų intervale. Visa tai leidžia teigti, kad kobalto junginių tirpale ant ABS paviršiaus susidaro atitinkamų išorinių jonų sluoksniu stabilizuotas koloidinių dalelių monoslauksnis.

Darbe [32] pateikti duomenys parodė, kad kobalto sulfido dangos, formuojamos vienu ciklu naudojantis koloidiniais Co(III) tirpalais, adhezinės savybės geresnės, negu trimis ciklais formuojamos  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  dangos. Geresnės kobalto sulfido dangos adhezinės savybės gali būti susijusios su jų sudarančių sferoidų smulkumu, su dangos plonumu ir, matyt, didesniu dangos tankiu (koheziniu tvirtumu).

Įdomūs rezultatai gauti, palyginus naujai pasiūlytą permanganatinį išdininimą su tradiciniu chrominiu išdininimu [31]. ABS paviršiaus išdininimas 0,1 M  $\text{KMnO}_4 + 10 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  tirpale dangų adhezijos požiūriu efektyvesnis, negu išdininimas 0,1 M  $\text{CrO}_3 + 12 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . AJM duomenimis, permanganatinio išdininimo atveju selektyviai tirpinamos ABS kaučiuko globulės, tuo tarpu chromo(VI) tirpale ABS kaučiuko globulės tirpinamos kartu su akrilonitrilstireno kopolimero matrica.

Šiuo metu, šalia kobalto sulfido dangų susidarymo tolesnių tyrimų, vykdomi ir tyrimai, susiję su bismuto sulfidų dangų susidarymu, siekiant, kaip galutinio praktinio tikslo, paruošti spausdintinių plokščių kiaurymių metalizacijos technologiją.

#### Literatūra

1. A. Prokopčikas, P. Norkus, *Zhurn. neorg. khimii*, **4**, 1359 (1959).
2. A. Prokopčikas, *Habil. daktaro disertacija*, Vilnius (1964).
3. G. Rozovskis, *Habil. daktaro disertacija*, Vilnius (1980).
4. P. Norkus, *Habil. daktaro disertacija*, Vilnius (1973).

5. A. Luneckas, L. Valentukevičiūtė, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **1(36)**, 135 (1964) (in Russian).
6. A. Vaškėlis, *Habil. daktaro disertacija*, Vilnius (1982).
7. Z. Jusys, *Habil. darbas*, Vilnius (1998).
8. E. Norkus, *Habil. darbas*, Vilnius (1999).
9. G. Rozovsky, A. Vaškėlis, *Khimicheskoye medneniye*, Vilnius (1966).
10. M. Šalkauskas, A. Vaškėlis, *Khimicheskaya metallizatsiya plastmass*, Khimija, Leningrad (1972).
11. I. I. Stavnicer, N. I. Klecko, *Plast. massy*, **6**, 68 (1976).
12. I. I. Stavnicer, N. I. Klecko, *Novyye tekhnologicheskiye procesi na predpriyatiyakh mestnoi promyshlennosti*, Kiev, 10 (1976).
13. L. Naruškevičius, G. Rozovskis, I. Stavnicer, E. Karosas, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **1**, 18 (1988) (in Russian).
14. Pat. Czechoslovakia 100373 (1961).
15. B. Rotrekl, Z. Ditrich, I. Tamchina, *Naneseniye metallicheskikh pokrytii na plastmassy*, Leningrad (1968).
16. A. Žebrauskas, *Habil. darbas*, Vilnius (1995).
17. L. Naruškevičius, G. Rozovskis, *Central Eastern and Northern Europe, Regional Conference on Surface Treatment, Palanga*, 48 (1995).
18. EP 1999001159674 (2000).
19. M. A. Baranauskas, A. I. Žebrauskas, M. J. Šalkauskas, A. J. Prokopčik, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **2(135)**, 3 (1983) (in Russian).
20. M. Baranauskas, *Kandid. disertacija*, Vilnius (1985).
21. Pat. USSR 980858 (1981).
22. Pat. USSR 1343616 (1985).
23. Pat. USSR 1677910 (1989).
24. L. Naruškevičius, *Kandid. disertacija*, Vilnius (1988).
25. G. Bikulčius, *Kandid. disertacija*, Vilnius (1992).
26. G. Bikulčius, G. Rozovskis, L. Naruškevičius, *Chemija*, **3(182)**, 163 (1991) (in Russian).
27. L. Naruškevičius, G. Rozovsky, J. Vinkevičius, F. Frolova, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **2(165)**, 7 (1988) (in Russian).
28. L. Naruškevičius, G. Rozovsky, T. Bernotavičius, *Issledovaniya v oblasti osozhdeniya metallov, Sbornik statei*, Vilnius (1987).
29. L. Naruškevičius, G. Rozovsky, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, **4(167)**, 3 (1988) (in Russian).
30. L. L. Naruškevičius, G. I. Rozovskis, *J. Adhesion Sci.*, **8**, 1007 (1994).
31. B. Šimkūnaitė, *Daktaro disertacija*, Vilnius (2003).
32. B. Šimkūnaitė, L. Naruškevičius, G. Rozovskis, A. Sudavičius, A. Kaliničenko, *Cheminė technologija*, **3(29)**, 27 (2003).
33. J. Vinkevičius, *Habil. darbas*, Vilnius (2000).
34. J. Vinkevičius, L. Daukšaitė, *Chemija*, **2**, 18 (1990).
35. I. Možginskienė, *Daktaro disertacija*, Vilnius (1997).
36. J. Vinkevičius, I. Možginskienė, A. Žielienė, *Chemija*, **2**, 44 (1993) (in Russian).
37. J. Vinkevičius, A. Žielienė, *Chemija*, **1**, 112 (1992) (in Russian).
38. I. Možginskienė, A. Žielienė, J. Vinkevičius, *Chemija*, **2(6)**, 38 (1997) (in Russian).
39. J. Vinkevičius, S. Pilytė, G. Valiulienė, A. Žielienė, I. Možginskienė, *Chemija*, **2**, 19 (1994) (in Russian).

40. J. Vinkevičius, S. Pilytė, G. Valiulienė, A. Žielienė, *Chemija*, **2**, 24 (1994) (in Russian).
41. S. Pilytė, G. Valiulienė, A. Žielienė, J. Vinkevičius, *Chemija*, **2**, 96 (1996) (in Russian).
42. J. Vinkevičius, I. Možginskienė, S. Pilytė, G. Valiulienė, *Chemija*, **4**, 18 (1996) (in Russian).
43. A. Vaškėlis, E. Norkus, G. Rozovskis, J. Vinkevičius, *Trans. Inst. Metal. Finish.*, **75(1)**, 1 (1997).
44. J. Vinkevičius, I. Možginskienė, A. Žielienė, S. Pilytė, *Zhurn. prikl. khimii*, **70(12)**, 1987 (1997).
45. J. Vinkevičius, I. Možginskienė, V. Jasulaitienė, *J. Electroanal. Chem.*, **442**, 73 (1998).
46. J. Vinkevičius, I. Možginskienė, V. Jasulaitienė, *Cheminė technologija*, **4(13)**, 64 (1999).
47. J. Vinkevičius, I. Možginskienė, V. Jasulaitienė, *Trans. Inst. Metal. Finish.*, **77(6)**, 237 (1999).
48. J. Vinkevičius, A. Žielienė, G. Valiulienė, *Trans. Inst. Metal. Finish.*, **77(1)**, 37 (1999).
49. J. Vinkevičius, G. Valiulienė, A. Žielienė, G. Valiulienė, *Trans. Inst. Metal. Finish.*, **77(2)**, 91 (1999).
50. J. Vinkevičius, *Trans. Inst. Metal. Finish.*, **77(4)**, 159 (1999).
51. I. Možginskienė, V. Jasulaitienė, *Cheminė technologija*, **3(20)**, 36 (2001).
52. S. Pilytė, G. Valiulienė, A. Žielienė, J. Vinkevičius, *J. Electroanal. Chem.*, **436**, 127 (1997).
53. I. Stavnicer, *Plast. massy*, **7**, 63 (1986).
54. N. Švickus, *Daktaro disertacija*, Vilnius (2001).
55. J. Vinkevičius, N. Švickus, A. Žielienė, G. Valiulienė, *Trans. Inst. Metal. Finish.*, **80(4)**, 139 (2002).
56. A. Žielienė, G. Valiulienė, *Cheminė technologija*, **1(10)**, 24 (1999).
57. J. Vinkevičius, N. Švickus, V. Jasulaitienė, *Trans. Inst. Metal. Finish.*, **79(1)**, 33 (2001).
58. J. Vinkevičius, N. Švickus, V. Jasulaitienė, I. Gudavičiūtė, *J. Solid State Electrochem.*, **6**, 209 (2002).
59. G. Valiulienė, A. Žielienė, J. Vinkevičius, *J. Solid State Electrochem.*, **6**, 396 (2002).
60. G. Valiulienė, A. Žielienė, V. Jasulaitienė, *Chemija*, **3(14)**, 128 (2003).
61. L. Naruškevičius, G. Rozovskis, B. Šimkūnaitė, A. Sudavičius, A. Sereika, *Cheminė technologija*, **4(21)**, 31 (2001).
62. B. Šimkūnaitė, L. Naruškevičius, G. Rozovskis, A. Sudavičius, Z. Mockus, *Chemija*, **1(14)**, 10 (2003).

## Vario(III) junginių analizės metodų kūrimas

Be P. Norkaus grupės pasiekimų analizinėje chemijoje, tam tikras skaičius šios krypties darbų buvo atlikta tiriant trivalenčio vario junginius. Darbai buvo atlikti vadovaujant A. Prokopčikui ir G. Rozovskiui arba vien pastarajam. Tyrimuose dalyvavo Chemijos ir cheminės technologijos instituto (Lietuvos MA ChChTI), Lietuvos Teismo ekspertizės bei Petrozavodsko universiteto (Karelija) mokslo darbuotojai. Dalis gautų analizinės krypties rezultatų, ypač susijusių su naujai pastebėtais fenomenais, pripažinti ir yra cituojami.

Neįprasto oksidacijos laipsnio (taip ilgą laiką jie buvo traktuojami) vario(III) junginiai tirpaluose susidaro oksiduojant šarminėje terpėje vario(II) junginius – hidroksokupratą(II) hipochloritu, hipobromitu, peroksodisulfatu arba anodiškai oksiduojant varį. Susidaręs raudonai rudas hidroksokupratas(III) yra labai nepatvarus ir gali egzistuoti tirpale ilgesnį laiką tik esant hipochlorito arba hipobromito pertekliui. Tačiau jį galima stabilizuoti netirpių žemės šarminių metalų druskomis arba surišti į patvarius kompleksus su neorganiniais arba organiniais ligandais. Plačiai žinomi tirpūs šarme Cu(III) perjodatiniai bei teluratiniai kompleksai. Šie junginiai stabilūs šarminėje terpėje, pasižymi stipriomis oksidacinėmis savybėmis ir intensyvia spalva.

Dar 1964 m. pasirodė pirmas šios srities darbas, kuriame buvo pasiūlytas kolorimetrinis vario (III) nustatymo metodas [1], o po 8 metų – ir titrimetrinis diteluratokuprato (III) analizės variantas [2].

Minėtos Cu (III) junginių savybės vėliau buvo panaudotos kuriant fotometrinius redoks analizės metodus. Metodų esmė: analizuojami junginiai oksidinami vario(III) diperjodatinium arba diteluratinium kompleksinių jonų pertekliumi, spektrofotometriškai nustatant jų koncentracijos sumažėjimą. Šios krypties darbų ciklą, vadovaujant G. Rozovskiui, atliko R. Jankauskas, S. Juktonis ir D. Talalienė. Atsižvelgiant į krypties naujumą buvo tiriami pakankamai paplitę junginiai. Rezultatai daugiausiai publikuoti *Analizinės chemijos* žurnale 1972–1975 metais. Buvo pasiūlyti heksacianoferato (II), arsenito ir tiosulfato [3], sieros junginių ir arsenito [4], mažų monosacharidų ir sacharozės kiekių ( $10^{-8}$ – $10^{-9}$  mol/ml) [5] bei mažų stibio(III), arseno (III), alavo(II) kiekių [6], spektrofotimetriniai nustatymo metodai. Minėti junginiai buvo oksidinami  $\text{OsO}_4$  pertekliumi, o po to redukuoti osmio junginiai buvo oksidinami trivalenčio vario kompleksų jonais. Pažymėtina, kad teismo ekspertizės darbuotoja D. Talalienė minėtą sacharozės nustatymo metodą patobulino ir pritaikė dirvožemių ekspertizėje, nustatant jų invertazinį aktyvumą.

Sukurtasis stibio ir arseno junginių mišinio nustatymo metodas pritaikytas oksiduojant elektrochemiškai nusodintus šiuos metalus heksacianoferato(III) jonų pagalba, po to oksiduojant suredukuotą Fe(II) diteluratokuprato(III) jonais. Nustatytas didelis oksidacijos diteluratokupratu(III) junginių greičių skirtumas tarp arsenito ir tiosulfato. Pastarasis oksiduojasi labai lėtai, todėl galimas jų nustatymas



mišinyje. Viename mėginyje nustatomas arsenitas, oksiduojant diteluratokuprato(III) jonais, o kitame mėginyje nustatoma abiejų reduktorių suma, panaudojant katalizatorių  $\text{OsO}_4$  [7].

Šios grupės darbuose buvo nustatyta galimybė panaudoti oksidintojo vario(III) junginius ne tik kintamojo valentinumo jonų analizėje. Buvo pasiūlytas kalcio ir magnio jonų spektrofotometrinis nustatymo metodas. Šie jonai nusodinami 8-oksichinolino pertekliumi, kurio liekana tirpale oksiduojama su  $\text{OsO}_4$ , kurio redukuota forma oksiduojama vario(III) kompleksų jonais. Kai kurie iš pasiūlytų metodų buvo patikrinti, analizuojant konkrečius objektus, būtent nustatant arseną ir stibį jų lydiniuose bei kalcį ir magnį mažuose dirvožemių mėginiuose.

Ryšium su diperjodatokuprato(III) ir diteluratokuprato(III) tirpalų stipria šviesos absorbcija, šių junginių susidarymas oksidinant vario jonus šių ligandų tirpaluose leidžia nustatyti mažas vario koncentracijas. R. Jankauskas ir S. Nugaraitė tokios reakcijos pagrindu parengė mažų vario kiekių spektrofotometrinio nustatymo metodiką, esant tirpale alavo jonams. Metodika buvo panaudota cheminiu būdu nusodinamų Cu–Sn lydinių analizėje.

Labai panašų į minėtus spektrofotometrinius metodus titrimetrinį vaistinio preparato (cistamino) koncentracijos nustatymo metodą pasiūlė G. Rozovskio disertantė Petrazavodske T. Volkova. Cistaminas oksidinamas diteluratokupratu(III), esant tirpale  $\text{OsO}_4$ . Palyginti didelis metodo jautrumas 0,02 mg/l pasiekiamas tuo, kad 1 molis cistamino sureaguoja su 34 moliais diteluratokuprato(III) [8].

Nauja vario(III) kompleksų panaudojimo sritis atsirado po to, kai A. Prokopčiko, G. Rozovskio ir R. Jankausko darbe [9] buvo parodyta, jog perjodatas yra ligandas, ne tik stabilizuojantis vario (III) oksidacijos laipsnį, bet ir gebantis suoksiduoti Cu(II) iki Cu(III). Šiek tiek vėliau P. Norkus, J. Jankauskas ir G. Rozovskis [10] pažymėjo, kad labai maži rutenio junginių kiekiai nepaprastai pagreitina šią naują redoks reakciją. Aspirantė Z. Poškutė (Rinkevičienė) ištyrė Ru, Rh, Ir, Os katalizinių veikimą Cu(II) oksidacijai perjodatu [11]. Buvo parodyta, kad matuojant spektrofotometriškai vario(III) perjodatinio komplekso susidarymo katalizinės reakcijos greitį (kinetinis analizės metodas) galima nustatyti  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  mol/l Ru arba Rh jonų koncentracijas. Buvo sukurtas kinetinis Ru nustatymo metodas [12], kuriam netrukdo šimtakartinis Os perteklius.

Šį metodą 1974 m. paskelbus *Analizinės chemijos* žurnale, panašius tyrimus Kijeve pratęsė L. Tichonova, parinkdama tokias pat sąlygas šiai katalizinamai rodžio jonais reakcijai praversti, kad rodžio nustatymui netrukdytų šimtakartinis iridžio kiekis. 1976 m. V. Kalinina (Ivanovas) ir K. Jacimirskis (Kijevas) pasiūlė analogišką kinetinį Ir ir Rh nustatymo metodą, oksiduojant Cu(II) hipobromitu iki diteluratokuprato(III). Petrozavodsko universitete R. Salnikova, vadovaujant G. Rozovskiui ir A. Sacharovui, sukūrė titrimetrinį Te nustatymo

kinetinį analizės metodą, pavadintą Te nustatymo inhibitoriniu metodu [13]. Metodo principas: vario katalizinis veikimas hipobromito skilimui stabdomas, esant tirpale telurato jonams, kurie suriša kataliziniame cikle susidarantį Cu(III) į neaktyvų diteluratokupratą(III). Metodas jautrus. Pagrindinis jo privalumas – Te nustatymui netrukdo net tūkstantkartinis Se perteklius.

Trivalenčio vario junginių cheminių savybių tyrimų rezultatai pasirodė naudingi, kai 1987 m. susintetinti aukštatemperatūriai superlaidininkai, kurių pagrindą sudarė vario deguoniniai junginiai. Šių superlaidininkų analizė parodė, kad jie pasižymi oksidacinėmis savybėmis. Šis rezultatas formaliai buvo aiškinamas trivalenčio vario buvimu superlaidininke, tačiau panašus rezultatas galėjo būti gautas divalenčio vario peroksido atveju. A. Misevičius ir G. Rozovskis kartu su Bendrosios ir neorganinės chemijos instituto (IONCh, Maskva) bendradarbiais pasiūlė specifinę indikatorinę reakciją, kuri kaip tik įrodė Cu(III) buvimą aukštatemperatūriuose superlaidininkuose [14]. Reakcijos esmė: paveikus superlaidininką telurato jonais, susidaro spalvotas tirpalas, kurio spektras atitinka diteluratokuprato(III) spektrą. Žinant, kad minėtų oksidinių savybių priežastis yra Cu(III) buvimas, galima nustatyti jo koncentracijas superlaidininke įprastiniais metodais.

#### Literatūra

1. G. Rozovskis, J. Butkevičius, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, 4, 25 (1964).
2. G. Rozovskis, G. Šimkevičiūtė, P. Norkus, *Zh. Anal. Khim.*, 27(9), 1764 (1972).
3. G. Rozovskis, S. Juktonis, R. Jankauskas, *Zh. Anal. Khim.*, 27(2), 320 (1972).
4. G. Rozovskis, S. Juktonis, R. Jankauskas, P. Norkus, *Zh. Anal. Khim.*, 27(11), 2214 (1972).
5. G. Rozovskis, D. Talalienė, R. Jankauskas, *Zh. Anal. Khim.*, 29(11), 2243 (1974).
6. G. Rozovskis, S. Juktonis, R. Jankauskas, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, 5, 73 (1975).
7. R. Jankauskas, G. Rozovskis, S. Budrienė, S. Juktonis, *Zh. Anal. Khim.*, 34(12), 2316 (1979).
8. T. Volkova, G. Rozovskis, A. Sacharov, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, 1, 43 (1980).
9. G. Rozovskis, A. Prokopčikas, R. Jankauskas, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, 1, 25 (1968).
10. P. Norkus, J. Jankauskas, G. Rozovskis, TSRS autorinis liudijimas N 276027, 1970.
11. G. Rozovskis, Z. Poškutė, A. Prokopčikas, P. Norkus, *Zh. Neorg. Khim.*, 18(10), 2696 (1973).
12. G. Rozovskis, Z. Poškutė, A. Prokopčikas, *Zh. Anal. Khim.*, 29(3), 512 (1974).
13. G. Rozovskis, A. Sacharov, R. Salnikova, *Lietuvos TSR MA darbai. B ser.*, 1, 71 (1975).
14. A. Misevičius, I. Šaplygin, I. Konovalova, V. Lazarev, G. Rozovskis, *Zh. Neorg. Khim.*, 35(3), 796 (1990).
15. P. Norkus, *Chemija*, 19(2), 50 (2008).