

دراسة عملية الترسيب الكهركيميائي لمعدن الكوبالت بوجود الباراسيتامول

طالب الماجستير : سلمان حيدر عبدو

قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البعث

إشراف : أ.د. ديب باكير و مشاركة : د. مها الحسن

الملخص :

الترسيب الكهركيميائي للكوبالت بوجود الباراسيتامول على ركيزة نحاس من الكتروليتات معقدة تحوي كبريتات الكوبالت $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

قام الباحث بدراسة تأثير الشروط التجريبية وتركيب حوض الطلاء على مواصفات طبقة الطلاء الغلفاني بمعدن الكوبالت Co^{+2} بدون استخدام أي إضافات ، فكانت الشروط المثالية للطلاء بالكوبالت عند التركيز

(0.1 M) ، كثافة التيار (5.5 mA/cm^2) ، درجة الحرارة (25°C) ، زمن الترسيب (20 min) ، pH(5.4) .

تؤكد الدراسة الكيميائية – الفيزيائية (طريقة قياس الناقلية الكهربائية و طريقة قياس pH المحلول) تشكل معقد عند نسبة ارتباط [1 : 1] .

بينت الطرائق الكهركيميائية (البولاروغرافية) أن إضافة الباراسيتامول أدى إلى انزياح كمون إرجاع أيون الكوبالت إلى القيم الأكثر سلبية .

ثم قام الباحث بدراسة تأثير الباراسيتامول على مواصفات طبقة الطلاء الغلفاني للكوبالت حيث حصل على طلاء ناعم جداً ، تغطيته والتصاقه ممتاز ، تبلغ سماكة الطلاء (1449 nm) ، ويصل المردود حسب التيار إلى (79.4 %).

الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهركيميائي ، الباراسيتامول ، الكوبالت ، المعقد .

A Study of the electrochemical deposition of Cobalt metal with Paracetamol

**S.Abdo
Alhassan**

D.Bakeer

D.Maha

A b s t r a c t :

Electrochemical deposition of Cobalt with paracetamol on a copper substrate of complex electrolytes containing Cobalt sulfate $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

We studied the effect of the experimental conditions and the installation of the coating basin on the specifications of the electro-chemical deposition layer of Co^{+2} metal without the use of any additives, the ideal conditions for Cobalt plating were concentration $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mol.L^{-1}) , temperature (25°C), time

(20 min) , current density (5.5 mA/cm²) , and pH (5.4).

The chemical–physical study (the method of measuring electrical conductivity and the method of pH) confirms the formation of the Cobalt complex with paracetamol at a correlation ratio [1:1].

Electrochemical methods (Polarography) have shown that the addition of paracetamol led to a shift of Cobalt ion reduction to the most negative values.

Then we studied the effect of paracetamol on the specifications of the Cobalt galvanic coating layer, where we obtained a very fine coating, its coverage and adhesion is excellent, the thickness of the coating is 1449 nm, and the yield according to the current reaches 79.4%.

Keywords : Electrodeposition , Paracetamol , Cobalt , complex .

مقدمة

الطلاء الكهربائي للمعادن :

يقصد به عملية ترسيب طبقة رقيقة من المعادن منفردة أو مجتمعة تملك شحنة كهربائية معينة على سطح جسم ناقل للتيار الكهربائي ويملك شحنة كهربائية معاكسة ، وذلك باستخدام التيار الكهربائي ، حيث يحدث ترسيب الأيون المعدني

عندما يمر في محلوله الكهرليتي تيار كهربائي كمونه يساوي كمون إرجاع الأيون المراد ترسيبه [1].

خلية الطلاء الكهربائي :

تتألف خلية الطلاء الكهربائي من :

- حوض يحوي محلول ملحي للمعدن المراد الطلاء به .
- قطبين موصولين إلى منبع تيار كهربائي مستمر خارجي :
- (a) القطب الموجب (الأنود) : موصول بالقطب الموجب للتيار الكهربائي المستمر ويكون له حالتين :

- إما أن يكون مصنع من نفس المادة التي نريد الطلاء بها .
- أو أن يكون مصنع من مادة أخرى مغايرة بحيث لا يتفاعل مع المحلول ، ويكون دوره جذب الشوارد السالبة إليه ، إذ تتم تفاعلات الأكسدة عنده .

(b) القطب السالب (الكاثود) : ويمثل القطعة المعدنية المراد طلاؤها

- ويكون موصول بالقطب السالب للتيار الكهربائي المستمر .
- مصدر تيار كهربائي (بطارية أو مغذية) .
- محلول الكتروليتي : ويشترط في محاليل الطلاء الكهربائي أن تحتوي على ما يأتي :

- محاليل أملاح معتدلة لزيادة نقل التيار الكهربائي .
- مواد مساعدة على انحلال المصعد القابل للانحلال .
- مواد مساعدة على انقراض الشوارد على القطب السالب .
- محاليل واقية للحفاظ على درجة حموضة المحلول .
- محاليل منشطة ومخفضة للتوتر السطحي وموانع لتشكل الحفر .

أهمية الطلاء الكهربائي (ميزاته وفوائده) :

يستخدم الترسيب الكهروكيميائي بشكل أساسي لتحسين مظهر المعادن وحمايتها من التآكل [2].

ومن أهم فوائده: [3]

1. منع تآكل المعادن والحفاظ على المخزون الوطني.
2. زيادة القيمة الاقتصادية بطلاء معدن رخيص بمعدن ثمين .
3. تقليل الفاقد من المواد المعدنية المعرضة للتآكل مثل أنابيب البترول والمياه والخزانات المعدنية والأجزاء المعدنية المكونة للآلات ، السفن ، الجسور ، المباني البحرية ، حاويات المواد المشعة
4. الطلاء بسرعة ونقاوة عالية نسبياً.
5. الحصول على سمك طلاء موحد وبدون مسامية .
6. إنتاج الأغشية السميكة بسرعة وبتكاليف قليلة .
7. طلاء الأجسام المصنعة بطريقة معقدة حيث يمكن بواسطته طلاء التجاويف العميقة .
8. يتم بشكل آلي ويتطلب جهد بشري أقل من عمليات الطلاء الأخرى .
9. نسبة خطر اشتعاله أقل من أنواع الطلاءات الأخرى التي تستخدم المذيبات المستخرجة من المشتقات النفطية .
10. السيطرة على تركيب الطلاء بسهولة .

❖ العوامل المؤثرة على نوعية وخواص الراسب (الطلاء) المتشكل [4,5]:

- a. كثافة التيار :** تتناسب كمية الطلاء المترسبة طرماً مع كثافة التيار المار أي بزيادة كثافة التيار يزداد سمك طبقة الطلاء المترسبة كما تؤدي زيادة كثافة التيار (استقطاب كاثودي كبير) إلى انخفاض مردود التيار نتيجة حدوث تفاعلات ثانوية ، كما يساعد التيار المنخفض في توزيع منتظم للراسب و تحسين معدل النمو [6].
- b. درجة الحرارة :** تؤثر درجة الحرارة التي تجري عندها عملية الترسيب الكهركيميائي على الناقلية الكهربائية لمكونات وعاء التحليل وعلى ناقلية الطبقة المترسبة حيث تزداد الناقلية بزيادة درجة الحرارة ، كما تملك درجة الحرارة تأثير على لزوجة الطبقة المترسبة وعلى سلوك نمو طبقات الطلاء [7].
- c. زمن الترسيب :** يؤثر على سمك ونوعية الطبقة المترسبة كما يؤثر على قدرة الطلاء على التغلغل داخل التجاويف الداخلية للجسم المطلي واعتماداً على نوع الجسم المطلي يمكن أن تتراوح أوقات الترسيب من عدة ثوان إلى عدة دقائق .
- d. القدرة التثنتية للكهرليت :** وهي قدرة الكهرليت على توزيع التيار الكهربي بشكل منتظم على سطح المسرى مما يؤدي إلى توزيع منتظم للراسب حيث تزداد القدرة التثنتية للكهرليت مع ازدياد الناقلية الكهربائية للمحلول .
- e. تركيب المحلول الكهربي :** وهذا يتضمن تركيب المحاليل الكهربية المرسب منها وكذلك الإضافات التي يمكن إدخالها على تركيب وعاء التحليل من محاليل عضوية وغيرها .
- f. إضافة مواد عضوية فعالة سطحياً :** حيث تمتاز المواد الفعالة سطحياً على الحد

(مسرى - محلول) وتتكون طبقة امتزازية تبطئ من سرعة الإرجاع

الكهركيميائي للأيون

المترسب وينزاح كمن المسرى نحو الكمونات الأكثر سلبية من كمنه

التوازني.

g. pH المحلول : يتكون عادة راسب إسفنجي عند التحليل الكهربائي من

محاليل كهربيئية معتدلة أو قلوية ضعيفة وتتشكل رواسب حبيبية خشنة من

المحاليل الممددة كما يساعد تحريك المحلول وتسخينه على تشكل راسب كثيف

ودقيق .

الكوبالت :

□ يعتبر الكوبالت معدن صلب ، لامع ، في مختلف الخامات ، ويُستخدم في

اعداد السبائك المقاومة للتآكل المغناطيسي والسبائك شديدة الصلابة ، مركباته

تُستخدم في إنتاج الاحبار والاصباغ .

يُستخدم الكوبالت في الطلاء الكهربائي (Electroplating) لمظهره الجميل

وصلابته ومقاومته للتآكل [8].

1) تُستخدم أملاح الكوبالت لإنتاج الألوان الزرقاء في الخزف والزجاج والفخار

والمينا .

2) يُمكن مغنطة الكوبالت واستخدامه لصنع مغناطيسات قوية .

3) تُستخدم سبائك الكوبالت في صناعة التوربينات النفاثة ومولدات التوربينات

الغازية ، حيث تكون مقاومة لدرجات الحرارة المرتفعة .

- 4) في تصنيع الآلات الكهربائية والألكترونية .
5) في المجالات الصناعية (حيث يعتبر واحد من المواد الخام الهامة لتصنيع سبائك عالية الحرارة).

كما يمكن إضافة طلاء الكوبالت على سطح المادة حيث تُحسن من خصائص المواد بشكل فعال [9].

A. هدف وأهمية البحث :

□ هدف البحث :

نهدف إلى تحسين جودة الطلاء بالكوبالت كالتغطية والالتصاق واللمعان والثبات من خلال استخدام مواد محسنة إلى خلية الطلاء.

□ أهمية البحث :

تكمن أهمية البحث من خلال الطلاء الغلفاني للكوبالت على سطح القطعة المراد تغطيتها بهدف حمايتها من التآكل الكيميائي والكهركيميائي ولإعطاء سطحها قساوة وصلابة معينة وذلك بشرط التحكم بطريقة الطلاء الغلفاني المضبوطة بشروط محددة .

B. الأجهزة والمواد المستخدمة :

• الاجهزة :

(a) مغذية كهربائية : تزود خلية الترسيب بالتيار الكهربائي المستمر ، المغذية من طراز FAC – 6628 من انتاج شركة Promax .

(b) محطة فولط – أمبيرومترية : من طراز AMEL – 433 انتاج شركة Amel Instruments الإيطالية تعمل على مسرى الزئبق القطار ، بالإضافة إلى مجموعة من المساري الخارجية الصلبة مثل البلاتين والذهب والغرافيت الزجاجي ، ويمكن استخدام العديد من التطبيقات : Voltammetry , Polarography .

(c) ميزان تحليلي : من شركة Precisa السويسرية نموذج XB220A بدقة أربع أرقام بعد الفاصلة .

(d) جهاز الماء المقطر : من إنتاج شركة Milipore الفرنسية ، يقوم بإنتاج ماء ثنائي التقطير منزوع الشوارد ، ذو ناقلية لا تزيد عن $0.06\mu\text{s}$ وبطاقة إنتاجية 10L/h .

(e) سخان كهربائي .

(f) مقياس pH وناقلية كهربائية ودرجة حرارة .

• الأدوات المستخدمة :

- دوارق وأرلينات وبياشر وماصات وسيلندرات بسعات مختلفة .
- مساري من النحاس مربعة الشكل $(3 \times 3) \text{ cm}^2$ وسماكة (2 mm) ومساري من الفحم.
- أسلاك توصيل .

C . المواد الكيميائية المستخدمة :

- a. ملح كبريتات الكوبالت المائية $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ بنقاوة % 99 من انتاج شركة Merck.
- b. المواد المحسنة : الباراسيتامول $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$.
- c. كهليلينات : هيدروكسيد الصوديوم NaOH نقاوته % 99.5 من انتاج شركة BATCH ، حمض الكبريت H_2SO_4 نقاوته % 99.8 من انتاج شركة Merck .

1. القسم العملي والمناقشة :

أولاً : دراسة تأثير تغيير الشروط التجريبية في عملية الترسيب الكهركيميائي للكوبالت بدون وجود مواد محسنة :

1. تأثير تغيير تركيز أيونات المعدن على مواصفات طبقة التلاء الناتجة :

□ تم إجراء الدراسة على خمسة محاليل من ملح كبريتات الكوبالت المائية ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) بتركيز مختلفة (0,3 M / 0,1 / 0,05 / 0,03 / 0,01) وبحجم (25 ml) لكل محلول ، حيث تم تحضير جميع المحاليل بماء ثنائي التقطير .

□ تم إجراء جميع التجارب عند شروط ثابتة وهي :

■ درجة الحرارة (T) : 25°C .






■ الزمن (t) : 20 min.

■ شدة التيار (I) : 20 mA.

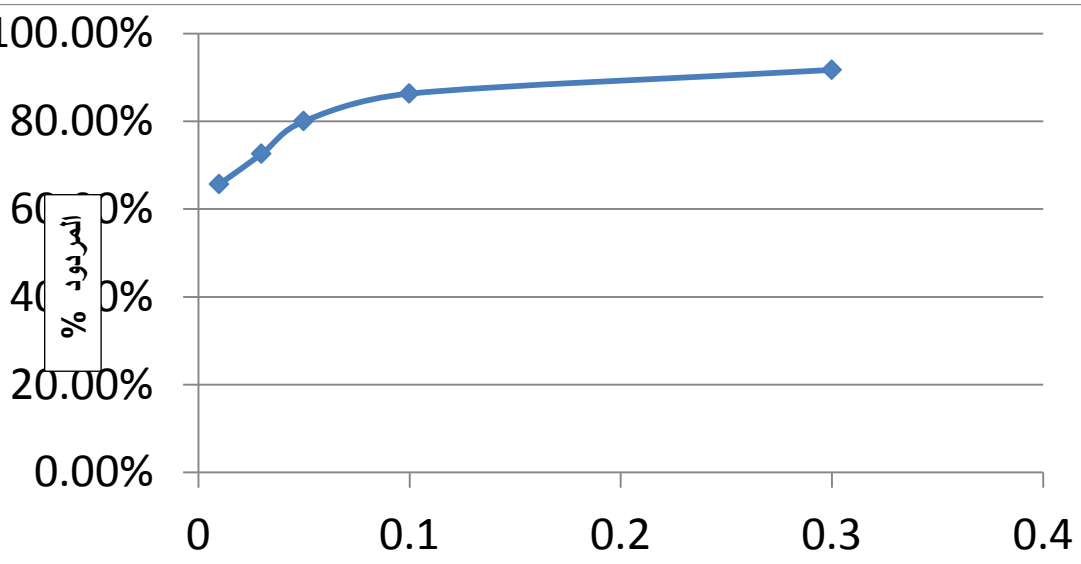
■ كثافة التيار (i) : 5.5 mA/cm^2 .

وقد تم ترتيب النتائج في الجدول الآتي :

الجدول (1) : تأثير تغير تركيز أيونات الكوبالت على مواصفات طبقة طلاء الكوبالت من محلول كبريتات الكوبالت المائية ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

المحلول	كبريتات الكوبالت المائية ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)				
التركيز M	0.01	0.03	0.05	0.1	0.3
الناقلية الكهربائية (ms/cm)	1.68 ms/cm	3.82 ms/cm	5.96 ms/cm	9.35 ms/cm	13.4 ms/cm
فرق الكمية (v)	4 v	3.9 v	3.7 v	3.5 v	3.2 v
وزن المترسب	0.0048	0.0053	0.0059	0.0063	0.0067
سماعة الطلاء (nm)	1198	1323	1473	1573	1675
المردود	65.7%	72.6%	80%	86.3%	91.7%
صور طلاء الطلاء					

وصف العلامات المتشككة	طلاء رمادي ناعم ، طبقة طلاء غير ثابتة ، التصاقها سيئ.	طلاء رمادي مع وجود شقوق ، وطبقة طلاء غير ثابتة ، التصاقها سيئ.	طلاء رمادي غامق ، طبقة طلاء ثابتة ، غير متجانسة ، التصاقها جيد.	طلاء رمادي ، طبقة طلاء ثابتة غير لامعة ، التصاقها وتغطيتها جيدة جداً.	طلاء رمادي غامق ، طبقة متقشرة ، ثنية ، التصاقها سيئ جداً.
-----------------------	---	--	---	---	---



تركيز كبريتات الكوبالت M

الشكل (1) : تأثير تغير تركيز أيونات Co^{+2} على مردود التيار وذلك في محلول كبريتات الكوبالت المائية ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)

☒ تفسير النتائج :

- عند تراكيز منخفضة لمحلول كبريتات الكوبالت (0.01 – 0.03 M) تكون سرعة أيونات المعدن المترسب بطيئة جداً ، وهذا يعني أن اصطدامها بسطح المسرى سيكون ضعيف ولا يكفي لحدوث التصاق قوي مع السطح ، وذلك نتيجة افتقار المحلول لأيونات المعدن وانخفاض الناقلية الكهربائية مما يسمح لأيونات المعدن بالترسب ببطء والتوزع بانتظام على سطح المسرى .
- بزيادة التركيز إلى (0.1 M) نلاحظ تحسن في طبقة الطلاء ، نفسه بازدياد سرعة الترسيب والذال عليها ازدياد كتلة المعدن المترسب عند الزمن نفسه المحدد للترسيب ، والنتيجة عن زيادة الناقلية الكهربائية للمحلول نظراً لازدياد كمية أيونات المعدن الناقلة للتيار بازدياد تركيزها ، حيث تؤدي زيادة سرعة الترسيب إلى زيادة سرعة أيونات المعدن الساقطة على سطح المسرى ، مما ينتج عنه التصاق جيد لذرات المعدن مع سطح المسرى .
- وعند زيادة التركيز إلى (0.3 M) تزداد سرعة الترسيب بشكل ملحوظ ، حيث تؤدي هذه السرعة إلى عدم انتظام توزيع بلورات الراسب على سطح المسرى ، كما يمكن تفسير الرداءة الملاحظة على الراسب بالزيادة الكبيرة في سرعة عملية الترسيب والنتيجة عن زيادة كمية أيونات المعدن وبالتالي ازدياد الناقلية الكهربائية [10].
- كما لاحظنا غياب اللمعان عن طبقة الطلاء الناتجة من المعدن ، وهذا دليل على أن الراسب غير متبلور بشكل جيد ، حيث يزداد اللمعان بازدياد جودة بلورة الراسب .
- ومن خلال التجارب التي حصلنا عليها لاحظنا ترسب أكثر من طبقة من المعدن فوق بعضها البعض وبشكل سريع في بعض مناطق سطح المسرى مع بقاء مناطق أخرى بدون تغطية أو بتغطية خفيفة ، وكانت كل طبقة مترسبة أكثر تقشراً وخشونة من سابقتها مما أدى بطبيعة الأمر إلى زيادة في كتلة المعدن المترسب .

2. تأثير تغير كثافة التيار على مواصفات طبقة الطلاء الناتجة :





□ تمت الدراسة على أربعة محاليل من ملح كبريتات الكوبالت المائية $(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ بتركيز (0.1 M) وبحجم (25 ml) عند كثافات تيار مختلفة
قمنا بتحضير جميع المحاليل بماء ثنائي التقطير .
(2.7 / 5.5 / 8.3 / 11.1 mA/cm²)

□ تم إجراء جميع التجارب عند شروط ثابتة :

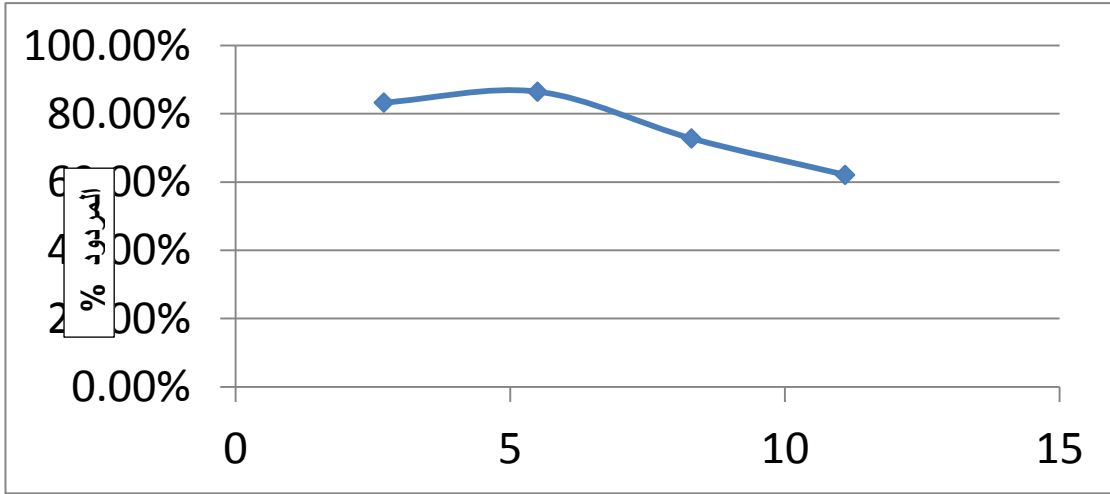
- درجة الحرارة (T) : 25 °c .
- زمن الطلاء (t) : 20 min .
- البعد بين المسريين : 4 cm .
- الناقلية الكهربائية : 9.35 ms/cm .
- pH المحاليل : 5.4 .

وقد تم ترتيب النتائج في الجدول الآتي :

الجدول (2) : تأثير تغير كثافة التيار على مواصفات طبقة طلاء الكوبالت من محلول كبريتات الكوبالت المائية (0.1 M) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

المحلول	كبريتات الكوبالت المائية (0.1 M) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			
	10 mA	20 mA	30 mA	40 mA
شدة التيار (mA)	10 mA	20 mA	30 mA	40 mA
فرق الكمور (v)	2.7 v	3.5 v	4.2 v	5.1 v
كثافة التيار mA/cm^2	2.7 mA/cm^2	5.5 mA/cm^2	8.3 mA/cm^2	11.1 mA/cm^2
كمية الكهرباء	12 c	24 c	36 c	48 c
وزن المعدن المترسب (g)	0.0031	0.0063	0.0080	0.0091
سماكة الطلاء (nm)	775	1573	2010	2272
المردود %	83.3%	86.3%	72.8%	62.1%
صور طبقات الطلاء				

وصف الطبقة المتشكلة	طلاء رمادي خفيف ، طبقة غير متجانسة ، ناعمة ، التصاقها جيد.	طلاء رمادي فاتح ، طبقة ثابتة ، ناعمة والتصاقها جيد جداً.	طلاء رمادي غامق ، طبقة خشنة ، غير متجانسة ، التصاقها سيئ.	طلاء رمادي غامق، طبقة خشنة ، مسامية ، متقشرة ، التصاقها سيئ جداً.
---------------------------	---	--	--	---



كثافة التيار (mA/cm²)

الشكل (2) : تأثير تغير كثافة التيار على مردود التيار من محلول كبريتات الكوبالت المائية (0.1 M) CoSO₄.7H₂O

☒ تفسير النتائج :

- عند كثافة تيار منخفضة (2.7 mA/cm^2) تكون طبقة الطلاء رمادية خفيفة ، غير متجانسة ، ناعمة والسبب يعود إلى أن سرعة حركة أيونات المعدن الساقطة على سطح المسرى النحاس تكون بطيئة وطاقتها الحركية صغيرة عند الكمونات المنخفضة ، فإن كمية الذرات المترسبة خلال الزمن المدروس كانت قليلة مما أدى إلى تغطية متوسطة ، وعدم توزع للتيار بشكل منتظم على سطح المسرى .
- أما عند كثافة تيار (5.5 mA/cm^2) تزداد سرعة عملية الترسيب نظراً لزيادة سرعة حركة أيونات المعدن وبالتالي سوف تزداد طاقة أيونات المعدن الساقطة على سطح المسرى مما يؤدي إلى زيادة قوة الاصطدام مع السطح وينتج عن ذلك طبقة طلاء جيدة الالتصاق .
- وعند كثافات تيار عالية ($8.3 - 11.1 \text{ mA/cm}^2$) يفسر ظهور الشقوق والمسامات الكبيرة نتيجة زيادة نشاط عملية انطلاق الهيدروجين (H_2) عند سطح المسرى مما يؤدي إلى زيادة ال (pH) بين السطوح وهذا يمكن أن يؤدي إلى تشكل أكسيد المعدن وبالتالي اندماج الهيدروكسيد مع الطلاء ، حيث أن عملية انطلاق الهيدروجين تعيق من عملية الترسيب [11].
- يُلاحظ عند تحسن التغطية يزداد مردود التيار ، يمكن تفسير ذلك بزيادة معدل بلورات الراسب وانتظام توزع التيار على سطح المسرى مما يؤدي إلى إنتاج طبقة طلاء ثابتة و ناعمة ، التصاقها جيد جداً.
- أما الانخفاض الحاصل في مردود التيار عند كثافة التيار العالية ، يعود السبب إلى ازدياد تشكل غاز الهيدروجين (H_2) الناتج عند زيادة كمون المسرى بزيادة كثافة التيار .

3. تأثير زمن الترسيب على مواصفات طبقة الطلاء الناتجة :





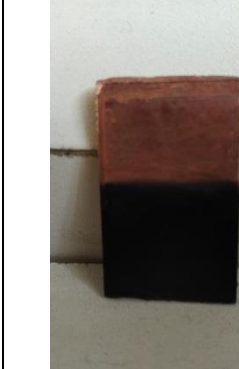
□ تمت الدراسة على خمسة محاليل من كبريتات الكوبالت المائية (CoSO₄.7H₂O) بتركيز (0.1 M) ، وبحجم (25 ml) ، وذلك عند أزمنة مختلفة
ثنائي التقطير .
(15 – 20 – 25 – 30 – 45 min) ، قمنا بتحضير جميع المحاليل بماء

□ وقد تم إجراء جميع التجارب عند شروط ثابتة :

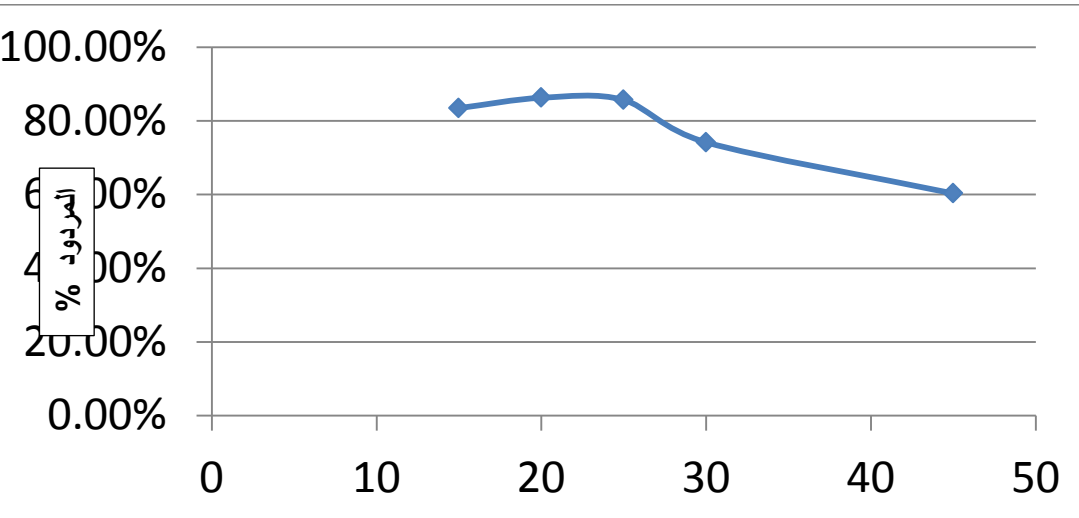
- درجة الحرارة (T) : 25 °c .
- شدة التيار (I) : 20 mA .
- كثافة التيار (i) : 5.5 mA/cm² .
- البعد بين المسريين : 4 cm .
- الناقلية الكهربائية : 9.35 ms/cm .
- pH المحاليل : 5.4 .

وقد تم ترتيب النتائج في الجدول الآتي :

الجدول (3) : تأثير تغير زمن الترسيب على مواصفات طبقة طلاء الكوبالت من محلول كبريتات الكوبالت المائية (0.1 M) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

المحلول	كبريتات الكوبالت المائية ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)				
	15	20	25	30	45
زمن الترسيب (min)					
وزن المعدن المترسب (g)	0.0045	0.0063	0.0078	0.0081	0.0099
كمية الكهرسما (m)	18 c	24 c	30 c	36 c	54 c
سما الطلاء (mm)	1123	1573	1937	2022	2471
المرادوي	83.5%	86.3%	85.7%	74.2%	60.3%
صورة طبقة الطلاء					

وصف الطبقة المتشكلة	طلاء رمادي خفيف ، طبقة ثابتة، وغير متجانسة ، تغطيتها سيئة.	طلاء رمادي واضح ، ناعم ، طبقة ثابتة ، التصاقها وتغطيتها جيدة.	طلاء غامق ، طبقة طلاء رمادية متقشرة، مع وجود بقع سوداء صغيرة ، تغطيتها سيئة.	طلاء رمادي غامق ، طبقة ثابتة ، غير متجانسة ، متوسطة النعومة .	طلاء رمادي غامق ، خشنة ، متقشرة ، نصاقها سيئ جداً
---------------------------	--	---	--	--	---



زمن الترسيب min

الشكل (3) : تأثير تغير زمن الترسيب على مردود التيار من محلول كبريتات الكوبالت المائية (0.1 M) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

☒ تفسير النتائج :

- عند زمن (15 min) لاحظنا طبقة طلاء رمادية خفيفة ، ثابتة ، غير متجانسة ، والسبب يعود إلى أن سرعة أيونات المعدن الساقطة على سطح المسرى غير كافية لإنتاج طبقة ملتصقة .
- أما عند زمن (20 min) حصلنا على التصاق جيد لطبقة الطلاء والسبب يعود إلى أن الراسب متبلور بشكل جيد حيث يزداد اللمعان بزيادة جودة بلورة الراسب ، كما لاحظنا أن التغطية جيدة دليل على أن التيار موزع بشكل منتظم على سطح المسرى وبالتالي توزع ذرات المعدن بشكل منتظم .
- وعند أزمنة مرتفعة (30 – 40 min) لاحظنا خشونة وسماكة في الطلاء ، وذلك بسبب ترسب عدة طبقات على بعضها البعض مما يؤدي إلى زيادة خشونة طبقة الطلاء وظهور تشققات فيها وتصبح غير متماسكة أيضاً .
- إن الزيادة الحاصلة في كتلة وسماكة طبقة لطلاء بزيادة الزمن ، هو أمر وارد (متوقع) كنتيجة لزيادة زمن الترسيب ، وذلك بسبب زيادة كمية المعدن المترسب .

التغير الحاصل في مردود التيار يعود إلى الزيادة في كمية الكهرباء المارة بزيادة الزمن حيث يؤدي ذلك إلى زيادة الكتلة النظرية للراسب الناتج .

4. تأثير تغير البعد بين المسريين على مواصفات طبقة الطلاء الناتجة

:




- أجريت الدراسة على ثلاثة محاليل من محلول كبريتات الكوبالت المائية ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) بتركيز (0.1 M) ، وبحجم (25 ml) ، وذلك عند ثلاث مسافات بين المسريين (1 – 3 – 4 cm) حيث تم تحضير جميع المحاليل بماء ثنائي التقطير .

□ تم إجراء جميع التجارب عند شروط ثابتة وهي :

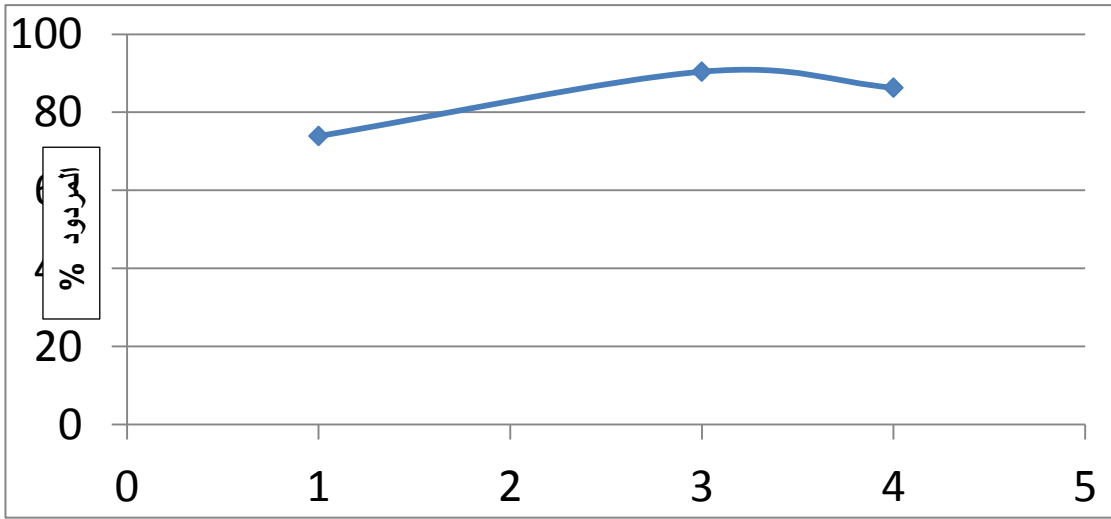
- شدة التيار (I) : 20 mA .
- كثافة التيار (i) : 5.5 mA/cm² .
- كمية الكهرباء (Q) : 24 c .
- زمن الطلاء (t) : 20 min .
- درجة الحرارة (T) : 25 °c .
- الناقلية الكهربائية : 9.35 ms/cm .
- pH المحاليل : 5.4 .

وقد تم ترتيب النتائج في الجدول الآتي :

الجدول (4) : تأثير تغير البعد بين المسريين على مواصفات طبقة طلاء الكوبالت من محلول كبريتات الكوبالت المائية (0.1 M) $(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$

المحلول	كبريتات الكوبالت (0.1 M) $(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$		
	1 cm	3 cm	4 cm
البعد بين المسريين (cm)	1 cm	3 cm	4 cm
وزن المعدن المترسب (g)	0.0054	0.0066	0.0063
سماكة الطلاء (nm)	1348	1647	1573
المردود %	73.9%	90.4%	86.3%
صور طبقة الطلاء			

<p>وصف الطبقة المتشكلة</p>	<p>طلاء رمادي، طبقة غير متجانسة ، خشنة ، تغطيتها سيئة .</p>	<p>طلاء رمادي خفيف، طبقة متقشرة ، غير مستوية ، التصاقها متوسط .</p>	<p>طلاء رمادي متجانس ، ثابتة ، تغطيتها و التصاقها جيدة جداً .</p>
------------------------------------	---	---	---



البعد بين المسريين (cm)

الشكل (4) : تأثير تغير البعد بين المسريين على مردود التيار من محلول كبريتات الكوبالت المائية (0.1 M) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

☒ تفسير النتائج :

- عندما يكون البعد بين المسريين صغير (1 cm) فإن بعض السطوح النانوية لطبقة الطلاء المترسبة سوف تنكسر بتأثير الاصطدامات العنيفة للذرات ذات الطاقة الحركية العالية مما يؤدي إلى خشونة طبقة الطلاء وعدم استوائها ، وبالتالي عمليات التكسير الحاصلة تؤدي إلى تناقص كتلة الطلاء المترسبة مما ينتج عنه تناقص في مردود التيار .
- أما التحسن الحاصل في مردود التيار ونعومة طبقة الطلاء عند البعد (3 cm) بين المسريين هذا البعد كافٍ لزيادة قدرة الالكتروليت على تكوين طبقة مترسبة بالطرق الكهروكيميائية ذات سماكة متماثلة عبر مساحة سطح الكاتود .
- التناقص الحاصل في المردود عند زيادة البعد بين المسريين إلى (4 cm) يُفسر بأن نمو طبقة الطلاء يتناقص بشكل تدريجي عند زيادة البعد بين المسريين ، وذلك نتيجة زيادة التبثر الحاصل في طاقة الأيونات الساقطة على سطح المسرى ، بسبب كثرة الاصطدامات التي تحدث في حجم المحلول ، مما يؤدي إلى تناقص الطاقة الحركية لأيونات المعدن المتحركة باتجاه الكاتود وبالتالي تناقص الكمية المترسبة منها عند الزمن نفسه .

5. تأثير تغير درجة الحرارة على مواصفات طبقة الطلاء الناتجة :





- ☐ أجرينا الدراسة على أربعة محاليل من ملح كبريتات الكوبالت المائية ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) بتركيز (0.1 M) وبحجم (25 ml) ، وذلك عند درجات حرارة مختلفة
- ($25^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$) ، وتم تحضير جميع المحاليل بماء ثنائي التقطير .

- ☐ قمنا بإجراء جميع التجارب عند شروط ثابتة وهي :

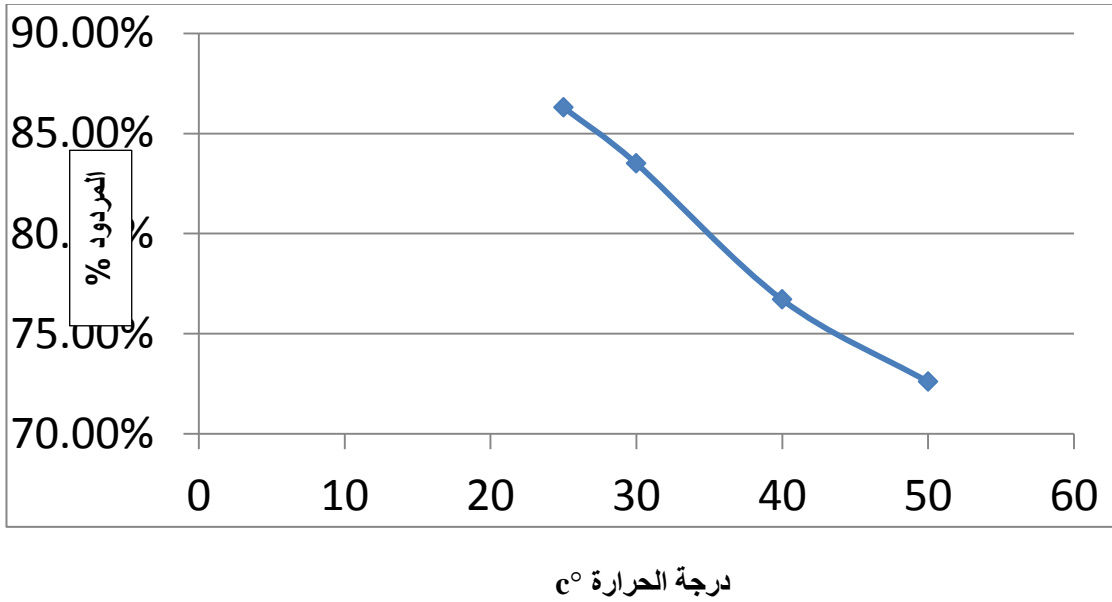
- شدة التيار (I) : 20 mA.
- كثافة التيار (i) : 5.5 mA/cm².
- كمية الكهرباء (Q) : 24 c .
- زمن الطلاء (t) : 20 min .
- البعد بين المسريين : 4 cm .
- pH المحلول : 5.4 .

وقد تم ترتيب النتائج في الجدول الآتي :

الجدول (5) : تأثير تغير درجة الحرارة على مواصفات طبقة طلاء الكوبالت من محلول كبريتات الكوبالت المائية (0.1 M) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

المحلول	(0.1 M) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ كبريتات الكوبالت المائية			
درجة الحرارة (c)	25 °c	30 °c	40 °c	50 °c
الناقلية الكهربائية (ms/cm)	9.35 ms/cm	12.2 ms/cm	14.1 ms/cm	16.2 ms/cm
فرق الكمون (v)	3.5 v	3.3 v	2.9 v	2.7 v
وزن المعدن المترسب (g)	0.0063	0.0061	0.0056	0.0053
سماكة الطلاء (nm)	1573	1523	1398	1323
المردود %	86.3 %	83.5 %	76.7 %	72.6 %
صور طبقة الطلاء				

وصف الطبقة المتشكلة	طلاء رمادي واضح ، طبقة ثابتة ، التصاقها جيد ، وتغطيتها جيدة جداً .	طلاء رمادي مائل إلى اللون الأبيض بشكل خفيف ، طبقة متفشرة ، غير متجانسة ، التصاقها سيئ .	طلاء رمادي غامق ، طبقة ناعمة ، غير مستوية و التصاقها متوسط .	طلاء رمادي غامق ، طبقة متفشرة ، مسامية ، تغطيتها سيئة جداً .
---------------------	--	---	--	--



الشكل (5) : تأثير تغير درجة الحرارة على مردود التيار من محلول كبريتات الكوبالت المائية $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M)

✗ تفسير النتائج :

- الزيادة الحاصلة في سرعة عملية الترسيب بزيادة درجة الحرارة يمكن تفسيره ببساطة بالاعتماد على نظرية التصادمات ، حيث يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى ازدياد نسبة التفاعل ، وزيادة سرعة كل التفاعلات الكهروكيميائية الحاصلة ، ومنها تفاعل الإرجاع الكهركيميائي لأيونات المعدن على المسرى .
- التناقص الكبير في مردود التيار والواضح في الخطوط البيانية من (86.3%) إلى (72.6%) ، نُفسره بالاعتماد على ملاحظة الزيادة الحاصلة في كمية غاز (H_2) المتحررة عند المسرى (الكاثود) والتي يمكن ملاحظتها بوضوح بالعين المجردة . حيث تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى تقليل كمون إرجاع الهيدروجين على المسرى ، مما يؤدي إلى تناقص مردود التيار .
- كما يمكن أن يكون تناقص المردود متعلقاً بتأثير درجة الحرارة على الاستقطاب الكاثودي ، حيث تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى زيادة الاستقطاب وتناقص التيار الحدي مما يؤدي إلى تناقص المردود .
- الالتصاق الضعيف والتشققات والمسامات الكبيرة المرافقة لازدياد درجة الحرارة يمكن ردها أيضاً إلى الزيادة الحاصلة في كمية غاز (H_2) المتحررة ، حيث يؤدي تغلغل فقاعات الغاز المصاحب لترسب المعدن إلى جعل الراسب الفلزي إسفنجي القوام وكثير المسامات ، كما أن انتشار فقاعات الغاز داخل الطبقة المترسبة يؤدي إلى أن تكون هذه الطبقة هشة وبذلك تفقد تماسكها ، كما يؤدي ذلك إلى إعاقة تلاحم الطلاء مع سطح المسرى [12] .
- ازدياد الخشونة المرافق لزيادة درجة الحرارة ، يمكن تفسيره بأن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة حجم حبيبات الراسب بحيث تصبح الجزيئة البلورية متعددة الأضلاع وحدودها واضحة جداً ، وحجمها أكبر وهذا يمكن تفسيره بالاعتماد على نظرية التصادمات حيث يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة سرعة انتشار الأيونات المعدنية على سطح المسرى ، مما ينتج عنه بلورات كبيرة وخشنة على السطح ويظهر الطلاء بلون قاتم .

6. تأثير تغير درجة الحموضة على مواصفات طبقة الطلاء الناتجة :





□ أجرينا الدراسة على أربعة محاليل من كبريتات الكوبالت المائية $(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ بتركيز (0.1 M) ، وبحجم (25 ml) ، حيث تم تغيير الوسط بمزج محلول كبريتات الكوبالت بمحلول لحمض الكبريت بحجم (25 ml) بتركيزات مختلفة (0.1 M – 0.01 – 0.001 – 0.0005) على التوالي ، مع ترك المحلول الأول دون إضافة حمض الكبريت ، و تم تحضير جميع المحاليل بماء ثنائي التقطير .

□ تم إجراء جميع التجارب عند شروط ثابتة وهي :

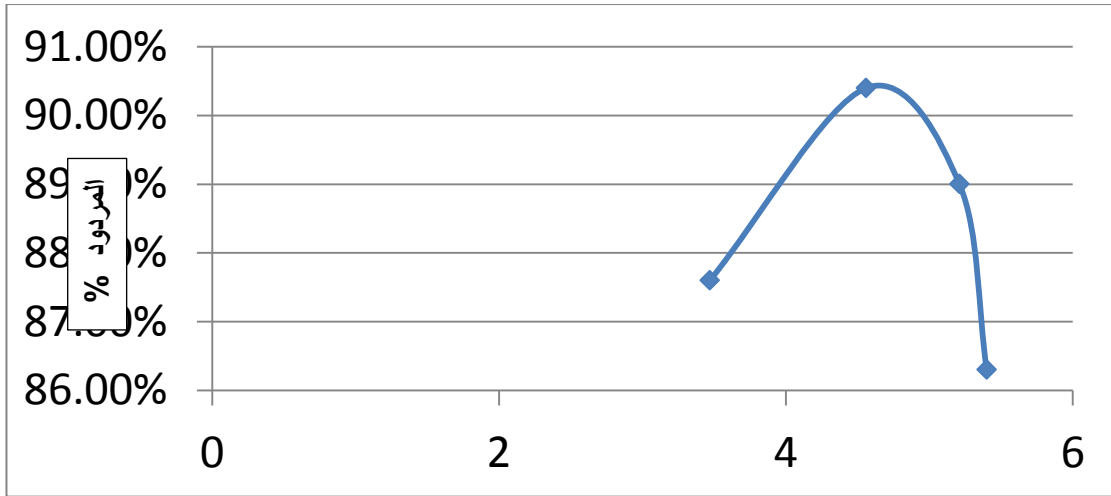
- درجة الحرارة (T) : 25 °c .
- شدة التيار (I) : 20 mA .
- كثافة التيار (i) : 5.5 mA/cm² .
- كمية الكهرباء (Q) : 24 c .
- زمن الطلاء (t) : 20 min .
- البعد بين المسريين : 4 cm .

وقد تم ترتيب النتائج في الجدول الآتي :

الجدول (6) : دراسة تأثير تغير درجة الحموضة على مواصفات طبقة طلاء الكوبالت من محلول كبريتات الكوبالت المائية (0.1 M) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

المحلول	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) + H_2SO_4				
تركيز الحمض (M)	0	0.0005	0.001	0.01	0.1
قيم ال pH	5.4	5.21	4.56	3.47	1.92
الناقلية الكهربائية (ms/cm)	9.35	9.57	9.63	10.15	20.72
وزن المعدن المترسب (g)	0.0063	0.0065	0.0066	0.0064	غير ممكنة
سماكة الطلاء (nm)	1573	1622	1647	1598	لا يوجد
المرادود %	86.3 %	89 %	90.4 %	87.6 %	غير ممكن
صور طبقة الطلاء					لا يوجد طلاء ابداً

وصف الطبقة المتشكلة	طلاء رمادي ، طبقة طلاء غير لامعة ، التصاقها وتغطيتها جيدة جداً .	طلاء رمادي ، طبقة خشنة ، غير متجانسة ، ثابتة ، التصاقها سيئ .	طلاء أبيض ، طبقة غامقة ، مسامية ، تغطيتها متوسطة .	طلاء رمادي أبيض فاتح ، طبقة سيئة التغطية ، انطلاق غاز الهيدروجين بشكل خفيف .	لا يوجد طلاء ابداً ، بسبب ازدياد انطلاق غاز الهيدروجين على سطح مسرى النحاس بشكل كبير .
---------------------	---	--	--	---	--



قيم ال pH

الشكل (6) : دراسة تأثير تغير درجة الحموضة على مردود التيار من محلول كبريتات الكوبالت المائية (0.1 M) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

☒ تفسير النتائج :

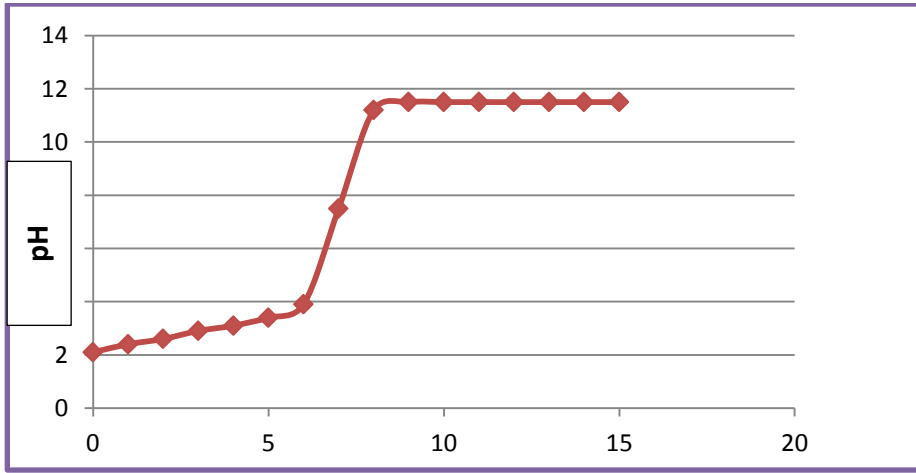
- الزيادة في كتلة وسماكة طبقة الطلاء المترسبة وبالتالي زيادة مردود التيار ، تبعاً لتناقص (pH) المحلول الناتج عن زيادة تركيز (H_2SO_4) يمكن تفسيره بملاحظة زيادة سرعة عملية الترسيب الناتجة عن زيادة الناقلية الكهربائية للمحلول ، والمتناسبة طردياً مع زيادة تركيز (H^+) في المحلول .
- نلاحظ ازدياد انطلاق غاز الهيدروجين على الكاثود بزيادة تركيز أيونات (H^+) في المحلول حيث يؤدي إلى استهلاك البروتونات ، أو تشكل هيدروكسيد (OH^-) على الكاثود ، فيؤدي إلى زيادة قيمة الـ pH في طبقة الانتشار الكاثودية ، مما يسهل ترسب أملاح قلوية على سطح الكاثود ، فإن سطحه يصبح مغطى ببلورات ناعمة سوداء اللون [13].
- كما لاحظنا تناقص في المردود من أجل قيم pH أكبر من (4.5) ، يُفسر ذلك بسبب استهلاك التيار في تعديل أيونات (H^+) على الكاثود وانطلاق غاز الهيدروجين (H_2) ، مما يجعل الراسب اسفنجي وكثير المسامات وغير ثابت حيث يعيق تلاحم طبقة الطلاء على سطح المسرى .

ثانياً : دراسة نسبة ارتباط الباراسيتامول مع أيونات الكوبالت Co^{+2} بالطرق الفيزيائية والكيميائية :

أولاً : طريقة قياس pH المحلول :

من أجل دراسة تأثير المعقد في عملية الطلاء الغلفاني ومواصفات طبقة الطلاء الناتجة ، لا بد من دراسة نسبة الارتباط في المعقد الناتج .

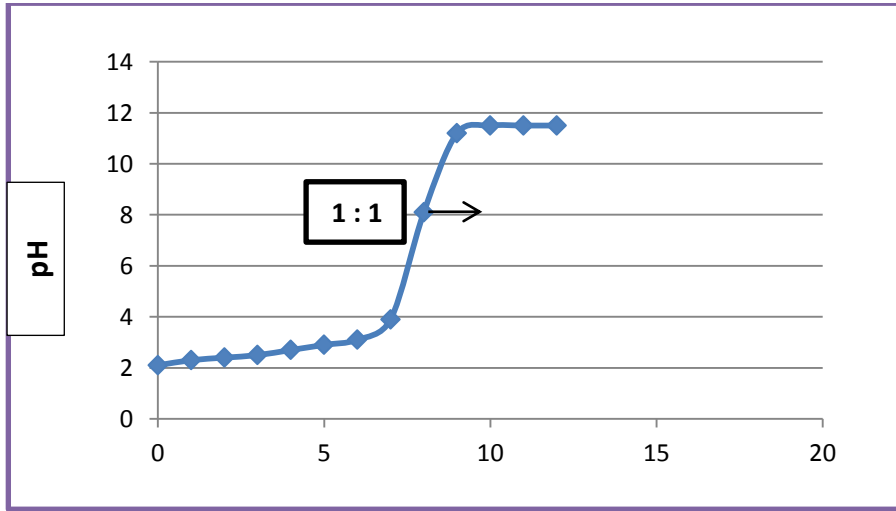
- قام الباحث بتحضير محلول مكون من (10 ml) من حمض كلور الماء (HCl) بتركيز (0.1 M) مع (10 ml) من محلول الباراسيتامول ($C_8H_9NO_2$) بتركيز (0.004 M) .
- ثم قام بتحضير محلول مكون من (10 ml) من حمض كلور الماء (HCl) بتركيز (0.1 M) مع (10 ml) من محلول الباراسيتامول ($C_8H_9NO_2$) بتركيز (0.004 M) مع (10 ml) من محلول كبريتات الكوبالت ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) بتركيز (0.004 M) .
- تم اكمال الحجم بالماء المقطر في دورق قياسي (50 ml) ووضعه في دورق مخروطي ، في كل محلول من المحاليل السابقة المحضرة على انفراد ، وتم وضعها في حمام مائي عند درجة حرارة ($40^\circ C$) ، ثم بعد ذلك تتم المعايرة مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز (0.1 M) بإضافة كمية مقدارها (1 ml) في كل مرة مع الرج بزم مقدارها (3 – 4 min) ثم قياس ال pH للمحلولين.
- ✓ برسم العلاقة بين تغيرات pH محلول ($C_8H_9NO_2 + HCl$) وحجم المضاف (NaOH) تم الحصول على الشكل الآتي :



V_{NaOH} (ml)

الشكل (7) : الرسم البياني لتغيرات pH محلول ($C_8H_9NO_2 + HCl$) بدلالة حجم NaOH المضاف

✓ ولكن يرسم العلاقة بين تغيرات pH محلول ($C_8H_9NO_2 +$) بدلالة حجم ($CoSO_4 \cdot 7H_2O + HCl$) المضاف تم الحصول على الشكل الآتي :



V_{NaOH} (ml)

الشكل (8) : العلاقة بين pH محلول ($C_8H_9NO_2 + CoSO_4 \cdot 7H_2O +$) و حجم NaOH المضاف (HCl).

○ لوحظ من الشكل (7) أن (pH) المحلول ($HCl + C_8H_9NO_2$) مع ($NaOH$) يتزايد تدريجياً عند بدء المعايرة ، ومن المعروف أنه في معايرات التعديل تحدث قفزة مفاجئة في قيمة ال (pH) عند الوصول إلى نقطة التعادل والتي توافق النقطة التي تصبح عندها كمية المحلول الحمضي مكافئة تماماً لكمية المحلول القلوي ، أي هي النقطة التي ترتبط عندها أكبر كمية ممكنة من المادة الحمضية مع أكبر كمية ممكنة من المادة القلوية ، وبالتالي نقطة التعادل

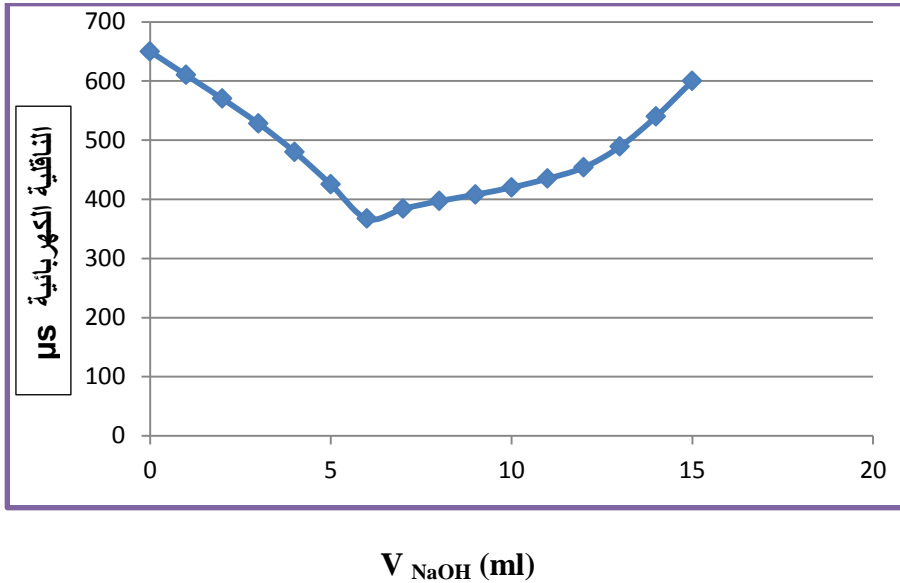
تقع في هذا المجال من ال (pH) ، ثم تزداد حتى تصل إلى قيم ثابتة لل (pH) بزيادة حجم NaOH المضاف [14].

- لوحظ من الشكل (8) عند إضافة كبريتات الكوبالت المائية (CoSO₄.7H₂O) حدوث قفزة مفاجئة في قيمة ال (pH) عند الوصول إلى نقطة التعادل ولكن بالمقارنة مع الشكل (7) لوحظ حدوث تغير في شكل المنحني ووصول قيمة ال (pH) إلى (8) وهي درجة حموضة تشكل المعقد [14]، والتي توافق دخول أيونات الكوبالت في تشكيل معقد مع الباراسيتامول عند نسبة الارتباط [1 : 1] وتزداد بعدها قيم ال (pH) حتى الوصول إلى الثبات .

ثانياً : طريقة قياس الناقلية الكهربائية :

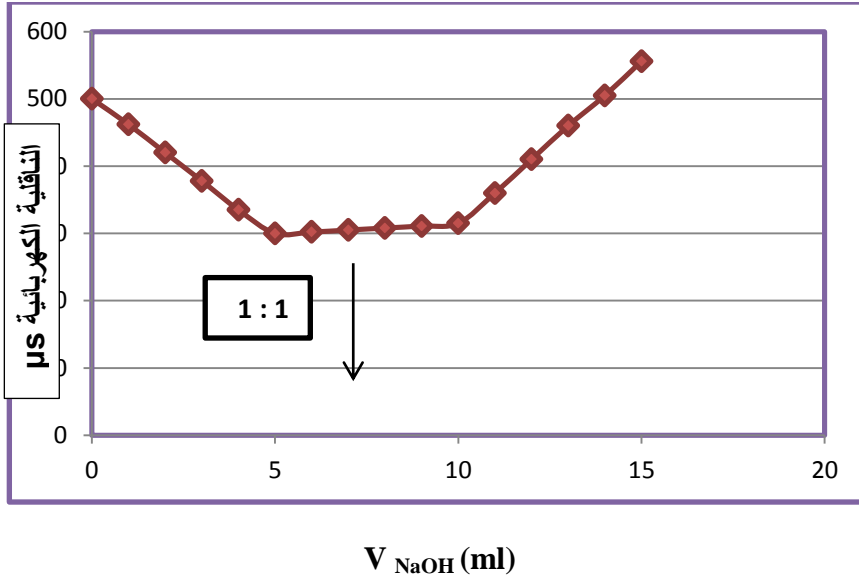
- قام الباحث بتحضير محلول مكون من (10 ml) من حمض كلور الماء (HCl) بتركيز (0.1 M) مع (10 ml) من محلول الباراسيتامول (C₈H₉NO₂) بتركيز (0.004 M) .
- ثم قام بتحضير محلول مكون من (10 ml) من حمض الهيدروكلوريك (HCl) بتركيز (0.1 mol.L⁻¹) مع (10 ml) من محلول الباراسيتامول (C₈H₉NO₂) بتركيز (0.004 M) مع (10 ml) من محلول كبريتات الكوبالت (CoSO₄.7H₂O) بتركيز (0.004 M) .
- تم اكمال الحجم بالماء المقطر في دورق قياسي (50 ml) ووضعها في دورق مخروطي ، بحيث يكون المحلولين السابقين مُحضرين على انفراد ، وتم وضعهما في حمام مائي عند درجة حرارة (40°C) ، ثم بعد ذلك تتم المعايرة مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز (0.1 M) بإضافة كمية مقدارها (1 ml) في كل مرة مع الرج بزمن (3 – 4 min) ثم قياس الناقلية الكهربائية للمحلولين.

✓ برسم العلاقة بين الناقلية الكهربائية لمحلول (C₈H₉NO₂ + HCl) وحجم (NaOH) المضاف تم الحصول على الشكل الآتي :



الشكل (9) : الرسم البياني لتغيرات الناقلية الكهربائية لمحلول (C₈H₉NO₂ + HCl) بدلالة حجم NaOH المضاف.

✓ ولكن برسم العلاقة بين تغيرات الناقلية الكهربائية لمحلول (C₈H₉NO₂ + CoSO₄.7H₂O + HCl) بدلالة حجم (NaOH) المضاف ، تم الحصول على الشكل الآتي :



الشكل (10) : الرسم البياني لتغيرات الناقلية الكهربائية لمحلول

(C₈H₉NO₂ + CoSO₄.7H₂O + HCl) بدلالة حجم NaOH المضاف .

- لوحظ من الشكل (9) أن ناقلية المحلول (C₈H₉NO₂ + HCl) كانت (650 μS) وبدأت تتناقص تدريجياً عند بدء إضافة (NaOH) حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ بسبب استبدال شوارد (H⁺) التي تملك ناقلية مرتفعة بشوارد (Na⁺) الأقل حركية ، ومن ثم تبدأ الناقلية الكهربائية بالارتفاع نتيجة زيادة أيونات (OH⁻) حيث تمثل نقطة التقاطع نقطة نهاية المعايرة.
- ولكن لوحظ من الشكل (10) عند البدء بإضافة كبريتات الكوبالت المائية (CoSO₄.7H₂O) إلى المحلول (C₈H₉NO₂ + HCl) أن الناقلية الكهربائية أصبحت (500 μS) وتتناقص تدريجياً حتى الوصول إلى نقطة تثبت فيها تقريباً مما يدل على أن أكبر كمية ممكنة من أيونات المركبين قد دخلت في تشكيل المعقد وكما هو موضح في الشكل (10) أن هذه النقطة توافق نسبة الارتباط [1 : 1] ، ومن ثم تزداد تدريجياً نتيجة ازدياد شوارد (OH⁻) في المحلول .

ثالثاً : دراسة تأثير إضافة العامل المعقد على كمون إرجاع معدن الكوبالت Co^{+2}

⋮

قمنا بدراسة تأثير الباراسيتامول على كمون إرجاع أيون الكوبالت Co^{+2} وذلك بطريقة البولاروغرافية ، حيث حددنا كمونات الإرجاع من خلال رسم المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية .

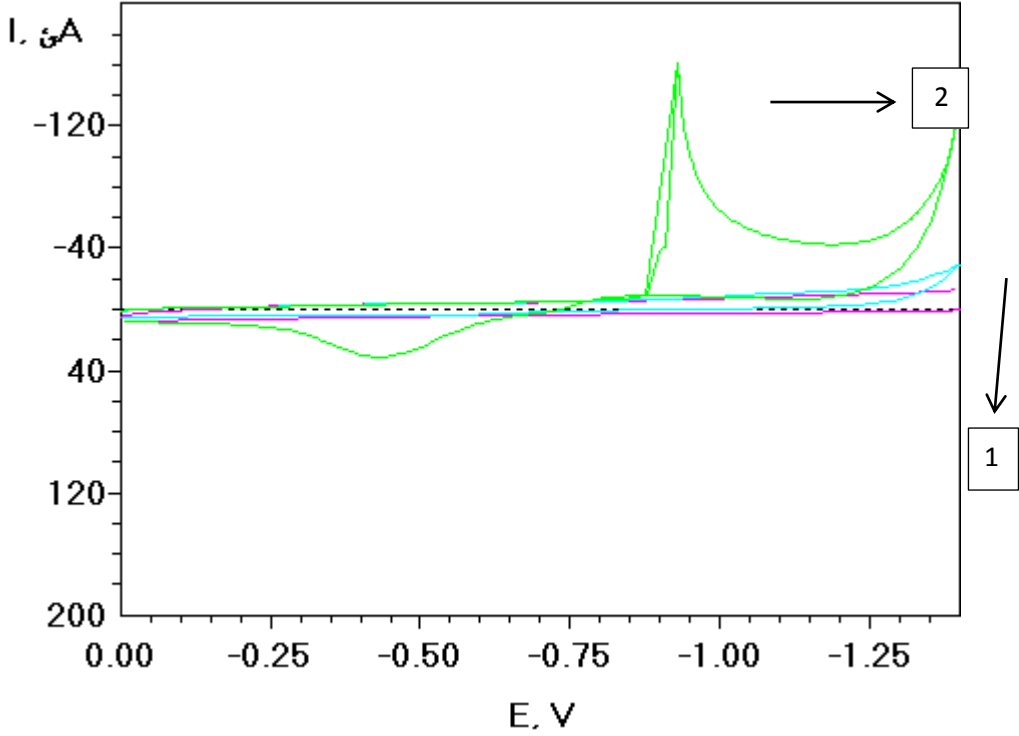
تم تحضير ثلاث دوارق على النحو الآتي :

1 (الدورق الأول : يحوي محلول مكون من (10 ml) من حمض كلور الماء (HCl) بتركيز (0.1 M) مع (10 ml) من محلول كبريتات الكوبالت $(CoSO_4.7H_2O)$ بتركيز $(5 \times 10^{-4} M)$.

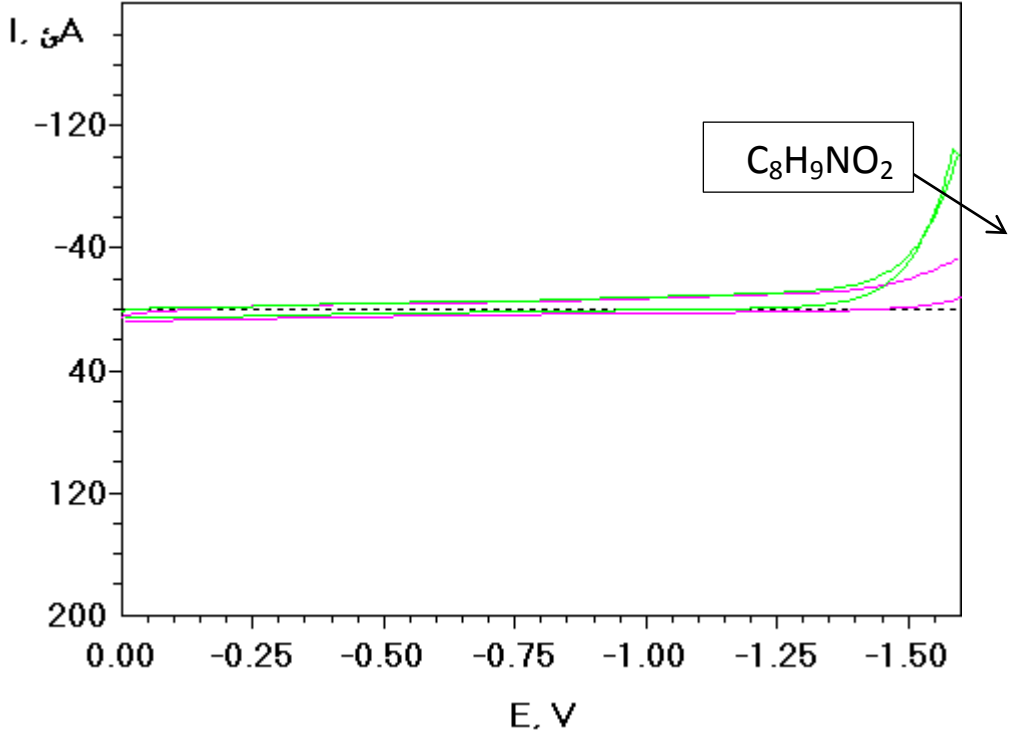
2 (الدورق الثاني : يحوي محلول مكون من (10 ml) من حمض كلور الماء (HCl) بتركيز (0.1 M) مع (10 ml) من محلول الباراسيتامول $(C_8H_9NO_2)$ بتركيز $(5 \times 10^{-4} M)$.

3 (الدورق الثالث : يحوي محلول مكون من (10 ml) من حمض كلور الماء (HCl) بتركيز (0.1 M) مع (10 ml) من محلول الباراسيتامول $(C_8H_9NO_2)$ بتركيز $(5 \times 10^{-4} M)$ مع (10 ml) من محلول كبريتات الكوبالت $(CoSO_4.7H_2O)$ بتركيز $(5 \times 10^{-4} M)$.

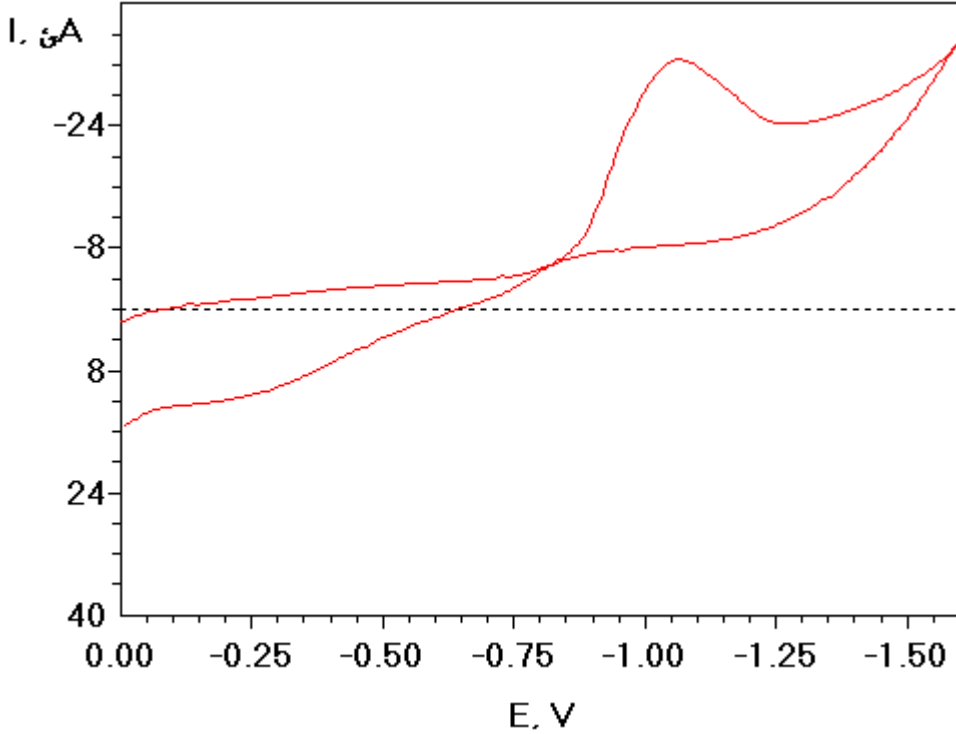
- تم اكمال الحجم بالماء المقطر في دورق قياسي (50 ml) ووضعهم في دورق مخروطي ، في كل محلول من المحاليل السابقة على انفراد ، وضعت المحاليل في حمام مائي عند درجة حرارة $(40^\circ c)$ ، ثم بعد ذلك تتم المعايرة مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز (0.1 M) بإضافة كمية مقدارها (1 ml) في كل مرة مع الرج بزم (3 – 4 min) بحيث تتم معايرة كامل الفائض من (HCl) ثم قياس البولاروغرافية للمحاليل.



الشكل (11) : المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية حيث (1) للكهرليت $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ بتركيز 0.5 M Na_2SO_4 (2) لمحلول كبريتات الكوبالت بتركيز $(5 \times 10^{-4} \text{ M})$ بدون إضافات ، سرعة المسح $(50 \text{ mv} \cdot \text{s}^{-1})$.

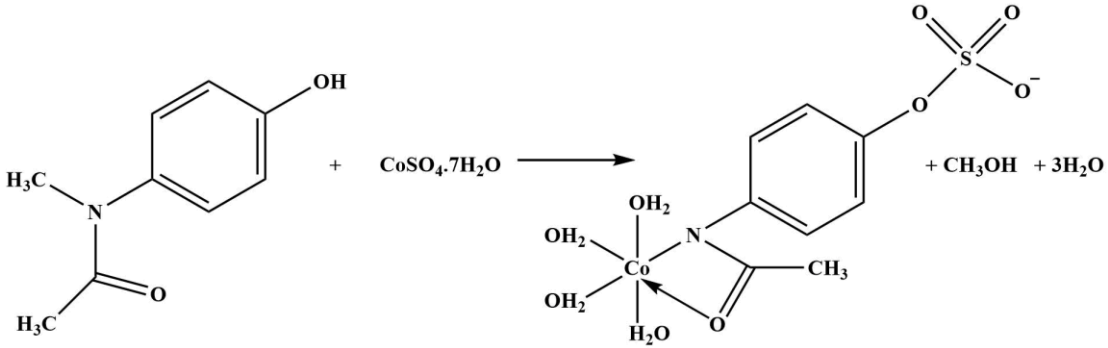


الشكل (12) : المنحني الفولط أمبيرومتريية الحلقي للباراسيتامول بتركيز (10^{-4})
($5 \times M$) ، سرعة المسح ($50 \text{ mv} \cdot \text{s}^{-1}$).



الشكل (13) : المنحني الفولط أمبيرومترية الحلقي لمحلول $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ بتركيز $(5 \times 10^{-4} \text{ M})$ مع الباراسيتامول $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ بتركيز (10^{-4} M) سرعة المسح $(5 \times \text{M})$ (50 mv.s^{-1}) .

❖ لوحظ من الخطوط البيانية أنه عند غياب الباراسيتامول كان كمون إرجاع الكوبالت يساوي (-0.90 v) وعند إضافة الباراسيتامول بتركيز (10^{-4} M) $(5 \times \text{M})$ نلاحظ انزياح كمون إرجاع الكوبالت نحو القيم الأكثر سلبية حتى يصل إلى القيمة (-1.05 v) ، وهذا يدل على تشكل معقد بين أيون الكوبالت Co^{+2} والباراسيتامول $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ بنسبة ارتباط $[1 : 1]$ وبناءً على ذلك يمكننا اقتراح معادلة التفاعل الحاصل بين المركبين لتشكيل المعقد ، وفق المعادلة الآتية [14] :



□ دراسة تأثير الباراسيتامول على طبقة الطلاء :

أجريت الدراسة على محاليل من كبريتات الكوبالت المائية (CoSO₄·7H₂O) بتركيز

(0.1 M) ، وقد تم إضافة الباراسيتامول بتركيز مختلفة

(0.005 – 0.01 – 0.05 – 0.1 – 0.3 M) على التوالي ، ثم أُضيف (1

ml) من محلول NaOH لكل محلول من المحاليل السابقة لضبط قيمة الـ

(pH) عند القيمة (8) ، بحيث تعطي هذه الإضافة نفس قيمة الـ pH لكافة

المحاليل المختلفة التركيز ، وقد تم إجراء الطلاء بحجم (25 ml) ، وحضرنا

جميع المحاليل بماء ثنائي التقطير .

✓ وقد تم إجراء جميع التجارب عند شروط محددة وهي :

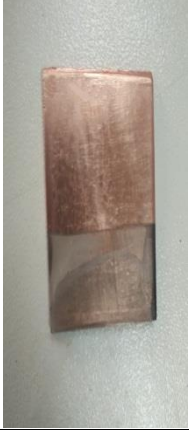




- درجة الحرارة (T) : 40°C .
- زمن الطلاء (t) : 30 min .
- البعد بين المسريين : 4 cm .
- شدة التيار (I) : 10 mA .
- كثافة التيار (i) : 2.2 mA/cm² .
- فرق الكمون : 2.4 v .

▪ pH المحلول : 8 .

وقد تم ترتيب النتائج في الجدول الآتي :

الجدول (7) : تأثير إضافة الباراسيتامول على مواصفات طبقة الطلاء الغلفاني للكوبالت من محلول كبريتات الكوبالت المائية (0.1 M) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

المحلول	$(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) + (\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2)$				
تركيز الباراسيتامول (M)	0.005	0.01	0.05	0.1	0.3
الناقلية الكهربائية	2.94 ms/cm	2.63ms/cm	2.29 ms/cm	1.85 ms/cm	1.53 ms/cm

(ms/cm) فرق الكمون (v)	3.2 v	3.5 v	3.7 v	3.9 v	4.1 v
وزن المعدن المترسب (g)	0.0049	0.0052	0.0056	0.0058	0.0061
سماكة الطلاء (nm)	1223	1295	1398	1449	1525
المردود %	67.1%	71.2%	76.7%	79.4%	83.5%
صور طبقة الطلاء					
وصف الطبقة المتشكلة	طلاء رمادي ناعم خفيف ، طبقة طلاء غير متجانسة و غير ثابتة ، التصاقها سيئ.	طلاء رمادي ، طبقة غير متراسة ، غير ثابتة ، التصاقها سيئ.	طلاء رمادي غامق ، طبقة طلاء ثابتة ، التصاقها جيد.	طلاء رمادي ناعم ، طبقة طلاء ثابتة غير لامعة ، التصاقها وتغطيتها ممتازة.	طلاء رمادي غامق طبقة ثابتة ، خشنة ، التصاقها وتغطيتها متوسطة .

التحسن الكبير الناتج عند إضافة عامل معقد :

تعود التغطية الممتازة إلى دخول أيونات المعدن في الشكل المعقد ، حيث تصبح عملية ترسيب المعدن على سطح المسرى أبطأ وهذا يتيح لذرات المعدن التوزع بانتظام على سطح المسرى .

✚ تم حساب جميع القوانين المستخدمة في حساب النتائج من المرجع [10].

الاستنتاجات والتوصيات :

- i. تمت عملية الترسيب الكهركيميائي للكوبالت بدون استخدام أي إضافات ، فكانت الشروط المثالية للطلاء عند تركيز 0.1 M كثافة التيار 5.5 mA / cm² ، درجة حرارة 25°C ، زمن الترسيب 20 min ، ودرجة الحموضة (5.4) pH.
- ii. دلت الدراسة الفيزيائية – الكيميائية (قياس الـ pH والناقلية الكهربائية) على نسبة الارتباط على معقد الكوبالت مع الباراسيتامول وهي [1: 1].
- iii. بينت الطرائق الكهركيميائية (البولاروغرافية) إن إضافة الباراسيتامول أدى إلى انزياح كمون الإرجاع أيون الكوبالت إلى القيم الأكثر سلبية .
- iv. تنفيذ الطلاء الغلفاني للكوبالت بوجود معقد الكوبالت مع الباراسيتامول أدى إلى الحصول على مواصفات طلاء ممتازة من حيث النعومة والالتصاق والثبات .
- v. نوصي بدراسة تأثير إضافات أخرى على خصائص الطلاء الغلفاني للكوبالت مثل سيترات الصوديوم و حمض الليمون و الأنيلين.

المراجع :

[1] C.,H., Bozhkov, C.,H. Tzvetkova ,S., Rashkov, Electronal, J. Chem. 296(1990)453.

[2] C .K. Hu, J.M.E. Harper, (1998),Mater, Chem.Phts.5-52.

[3] د. عاطف منصور, مكتبة الأسرى في الكيمياء , الباب الثامن , الجزء الأول.

[4] M.E.Souares,C.A.C.Souza, and S.E.Keri .2005 - Characteristics of a Zn – Ni electrodeposited alloy obtained from controlled electrolyte flux with gelatin . Materials Science and Engineering, vol. 402, p16 – 21.

[5] R.L.Yeates, Robert Draper LTD.1973 – Teddington Electrodeposition of coatings , American chemical Society , Washington D.c.

[6] Sharma A, Bhattacharya S, Das S, Das K. 2014 – A study on the effect of pulse electrodeposition parameters on the morphology of pure tin coatings. Metallurgical and Materials Transactions A.;45: 4610 – 4622.

[7] Sharma A, Das S, Das K. 2015 – Pulse electroplating of ultrafine grained tin coating. In: Aliofkhazraei M, editor. Electroplating of Nanostructures. Intech Open;. pp, 105 – 129.

[8] د. منير بيطار 1997 – الكيمياء اللاعضوية (الجزء العملي) الفصل الرابع , مطبعة جامعة البعث.

[9] Allen Bai, Chi-Chang Hu. 2002 – Iron – cobalt and iron – cobalt – nikel nanowires deposited by means of cyclic voltammetry and pulse – reverse electroplating. National Chung Cheng University ; pp, 78 – 82.

[10] د. ديب باكير, عمران بلال , 2016 – دراسة عملية الترسيب الكهركيميائي لمعدني الزنك والنحاس بوجود مواد عضوية. جامعة البعث.

[11] B. Li,W. Zhang, 2017 – Preparation of Co – W/Sic nanocomposite coating by electrochemical deposition. Journal of Alloys and compounds.

[12] Wu . W,2015- The Effect of temperature on Cobalt electrodeposition from a Cobalt sulfate. Journal of Applied Electrochemistry ; pp : 309 – 313.

[13] Jaabar.A,2017 – Electrochemical deposition of Cobalt grapheme composite coatings : effect of deposition temperature on its surface morphology and corrosion resistance The Royal Society of Chemistry, 31100 – 31109.

[14] د. محمد زيدان الفيتوري , د. عائشة أحمد العباسي , فاطمة الطاهر محمد عريفة , مبروكة أحمد محمد الماعزي 2018 - 2019, دراسة المعقدات الثنائية للكوبالت (II) مع مرتبط (الباراسيتامول) و (الفالين) ذات الأهمية البيولوجية , الفصل الثالث, جامعة سبها , ص : 24 – 46.