

Abstract. The chemical compositions and some technological characteristics of cadmium(+2) solutions with aminoacetic, aminodiacetic, aminotriacetic, ethylenediaminetetraacetic acids used for electrodeposition of cadmium coatings are reviewed. Literature data on complex formation in the aqueous solutions and on crystal structures of cadmium complexes with amino(poly)acetic acids and with ethylenediaminetetraacetic acid are presented and discussed. Cadmium coatings electrodeposited on various metallic substrates from cadmium(+2)-amino(poly)acetate electrolytes are fine grained, uniform, bright, adherent, and enough corrosion resistant. Methods for preparing of cadmium(+2)-ethylenediaminetetraacetate galvanic baths with cadmium(+2) oxide, hydroxide, carbonate, sulfate, acetate and from ethylenediaminetetraacetic acid or its alkali metals or ammonium salts as precursors are described in the review. Electrodeposited cadmium is widely used as protective coating for aerospace applications. Cadmium coatings forms the smaller amount of corrosion products than zinc in marine and tropical atmospheres and remains its initial appearance for a long time. Cadmium(+2) salts, cadmium(+2) complexes including cadmium(+2) complexonates in the electrolytes for cadmium electrodeposition, cadmium corrosion products are toxic. It is necessary to replace environmentally hazardous cadmium coatings with alloy coatings (Zn-Sn, Zn-Mo, Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-B or others) containing metals with low toxicity, adequate corrosion protection and mechanical properties.

Keywords: cadmium electrodeposition, complex formation, structure of complex, aminoacetate electrolyte, aminodiacetate electrolyte, aminotriacetate electrolyte, ethylenediaminetetraacetate electrolyte, technological characteristic of electrolyte, electrolyte preparing method, toxicity of electrolyte.

For citation: Afonin, E.G. (2024). Aminoacetate, aminodiacetate, aminotriacetate, and ethylenediaminetetraacetate solutions for cadmium electrodeposition. Polzunovskiy vestnik, (1), 148-160. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.018. EDN: <https://elibrary.ru/DTUGVJ>.

- -1,1- -

H₂NCH₂COOH , 2- -
 H₂NCH₂CH₂COOH,
 HN(CH₂COOH)₂

N(CH₂COOH)₃

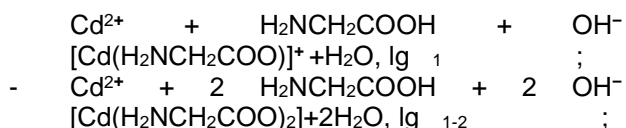
(HOOCCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂COOH)₂

(+2)

-, -
 -

5].

Cd²⁺ H₂NCH₂COOH H₂O

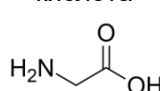
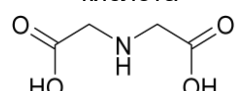
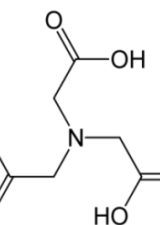
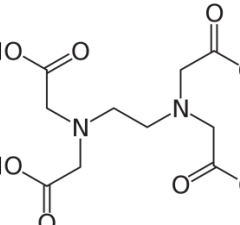


$Cd^{2+} + 3 H_2NCH_2COOH + 3 OH^- \leftrightarrow [Cd(H_2NCH_2COO)_3]^- + 3H_2O$, $\lg K_{1-3} = 9,93 \pm 0,34$ ($I = 0,1-0,5$ моль/дм³, $t = 25-30$ °С) [9, 10].

В водном растворе катион кадмия (+2) образует комплексы с аминокдипропановой кислотой $HN(CH_2COOH)_2$: $[CdHN(CH_2COO)_2]$ ($\lg K_1 = 5,55$) и $[Cd(HN(CH_2COO)_2)_2]^{2-}$ ($\lg K_{1-2} = 9,99$) ($I = 0,5$ моль/дм³ $NaClO_4$, $t = 25$ °С) [11], а также смешаннолигандные комплексы $[CdHN(CH_2COO)_2L]$, где L = аминокцетат или анион другой аминокислоты [12].

Таблица 1 – Химические формулы веществ класса аминок(поли)уксусных кислот, применяемых в качестве лигандов в электролитах гальванического кадмирания

Table 1 – Structural formulas of amino(poly)acetic acids used as ligands for cadmium electrodeposition

<p>Аминокдипропановая кислота</p> 	<p>Аминокдипропановая кислота</p> 
<p>Аминокдипропановая кислота</p> 	<p>Этилендиаминтетрауксусная кислота</p> 

Аминокдипропановая кислота $N(CH_2COOH)_3$ даёт с катионом кадмия(+2) комплексы $[CdN(CH_2COO)_3]^-$ ($\lg K_1 = 9,80$) и $[Cd(N(CH_2COO)_3)_2]^{4-}$ ($\lg K_{1-2} = 14,28$) ($I = 0,1$ моль/дм³ KNO_3 , $t = 20$ °С) [13]. Кроме того, кадмий(+2) образует в водном растворе смешаннолигандные комплексы $[CdN(CH_2COO)_3L]$, где L = аминокцетат, 1-аминопропионат, 2-аминобутират, глутамат, пеницилламин и некоторые другие лиганды [14–17].

Этилендиаминтетрауксусная кислота $(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$ (H_4EDTA) образует с кадмием(+2) в водном растворе при pH 1-4 протонированные комплексы $[Cd(H_3EDTA)]^+$ ($\lg K = 3,72$), $[Cd(H_2EDTA)]$ ($\lg K = 4,72$), $[Cd(HEDTA)]^-$ ($\lg K = 8,78$) и средний комплекс $[Cd(EDTA)]^{2-}$ ($\lg K = 14,25$), который преобладает в растворе в интервале pH 4-10 ($I = 1,0$ моль/дм³ $NaClO_4$, $t = 25$ °С) [18, 19]. По дан-

ным [20], наиболее надёжным значением $\lg K_{уст}$ для комплекса $[Cd(EDTA)]^{2-}$ является $16,52 \pm 0,02$ ($I = 0,1$ моль/дм³ KNO_3 , $t = 20$ °С). При более высоких pH формируются гидроксокомплексы $[Cd(OH)_n(EDTA)]^{(2+n)-}$ [19]. Обнаружено образование смешаннолигандных комплексов кадмия(+2) с этилендиаминтетраацетатом и этилендиамином или 1,6-гексаметилендиамином (L) $[Cd(EDTA)L]^{2-}$, $[Cd(EDTA)HL]^-$ и некоторых других [21], а также комплекса $[Cd(EDTA)(HN(CH_2COO)_2)]^{4-}$ [22].

СТРОЕНИЕ АМИНО(ПОЛИ)АЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ(+2) В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ И В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В кристаллической структуре комплекса $[Cd(H_2NCH_2COO)_2] \cdot H_2O$ [23] координационное число (к. ч.) Cd^{2+} равно 6, координационная сфера центрального атома образована двумя атомами азота, двумя атомами кислорода двух бидентатно-хелатных анионов $H_2NCH_2COO^-$ и дополнена двумя атомами кислорода карбоксилатных групп соседних анионов, выполняющих мостиковую функцию.

В двухмерной полимерной структуре комплекса кадмия(+2) с анионом аминокдипропановой кислоты $[Cd_3(H_2O)(HN(CH_2COO)_2)_3] \cdot 3H_2O$ [24] кадмий(+2) проявляет к. ч. 6, а аминокдипропановый(2-) ион является N,O,O-тридентатно-хелатным и мостиковым лигандом.

Определены структуры кристаллических комплексов кадмия(+2) с анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты различного химического состава: $[Cd(H_2O)(H_2EDTA)] \cdot 2H_2O$ [25], $[Cd_3(H_2O)_6(HEDTA)_2] \cdot 4H_2O$ [26, 27], $K_2[Cd(H_2O)_4][Cd(H_2O)(EDTA)]_2 \cdot 2H_2O$ [28], $Na_2[Cd(H_2O)_4][Cd(H_2O)(EDTA)]_2 \cdot 2H_2O$ [28], $[Cd_2(H_2O)(EDTA)] \cdot H_2O$ [29], $[Mg(H_2O)_6][Cd(H_2O)(EDTA)] \cdot 3H_2O$ [30], $[Cd(EDTA)Mn(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [31], $C_6H_8N_2O_2[Cd(H_2O)(HEDTA)] \cdot H_2O$ [32].

Во всех известных этилендиаминтетраацетатах катион кадмия(+2) проявляет к. ч. 7 [25–32] и лишь в трех случаях – 6 [26–28]. Типичная координационная сфера кадмия(+2) формируется за счет двух атомов азота и четырех атомов кислорода одного аниона этилендиаминтетрауксусной кислоты и дополняется одним атомом кислорода молекулы воды или соседнего этилендиаминтетраацетат-иона. Аналогичное строение $[Cd(H_2O)(EDTA)]^{2-}$ (к. ч. $Cd^{2+} = 7$) для комплекса в водном растворе считается наиболее вероятным [19, 33].

**АМИНОАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОТРИАЦЕТАТНЫЕ И
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАДМИРОВАНИЯ**

Таблица 2 – Химический состав и некоторые технологические характеристики аминомонокарбоксилатных электролитов кадмирования (t – рабочая температура электролита, i_k – катодная плотность тока, η_k – катодный выход по току)

Table 2 – Chemical compositions and some technological characteristics of aminomonocarboxylate electrolytes for cadmium electrodeposition (t - temperature of operation, i_k - cathode current density, η_k - cathode current efficiency)

№	Компоненты электролита	Концентрации компонентов, г/дм ³	pH	t, °C	i_k , А/дм ²	η_k , %	Свойства покрытия и технологические особенности электролита	Литература
1	CdO H ₂ NCH ₂ COOH NaCl CS(NH ₂) ₂ Желатин	64 150 80 2,5 5-10	7,5	18-25	0,1-2,0	95-100	Равномерное по толщине, мелкокристаллическое покрытие кадмием с высокой коррозионной стойкостью	[35]
2	CdO H ₂ NCH ₂ COOH NaCl CS(NH ₂) ₂ Столярный клей	40 10-120 55-60 2,0-2,5 1,0	7-8	20-35	0,7-1,0	97-100		[36, 37]
3	CdSO ₄ ·8/3H ₂ O H ₂ NCH ₂ COOH NH ₃	305 170 до достижения pH	9-10	комнатная	0,27-2,7		Однородное покрытие кадмием, сцепленное с основой из железа, стали, меди и её сплавов	[34]
4	CdSO ₄ ·8/3H ₂ O H ₂ NCH ₂ CH ₂ COOH NH ₃	465 320 до достижения pH	9-10	комнатная	0,27-2,7		Однородное покрытие кадмием, сцепленное с основой из железа, стали, меди и её сплавов	[34]

Таблица 3 – Химический состав и некоторые технологические характеристики аминотриацетатных электролитов кадмирования (t – рабочая температура электролита, i_k – катодная плотность тока, η_k – катодный выход по току, PC – рассеивающая способность электролита)

Table 3 – Chemical compositions and some technological characteristics of aminotriacetate electrolytes for cadmium electrodeposition (t - temperature of operation, i_k - cathode current density, η_k - cathode current efficiency, PC - throwing power)

№	Компоненты электролита	Концентрации компонентов, г/дм ³	pH	t, °C	i_k , А/дм ²	η_k , %	PC, %	Свойства покрытия и технологические особенности электролита	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Сульфат кадмия N(CH ₂ COOH) ₃ NaOH	20-26 40-45 40-45	9-12	45-50	1-3	до 95	хорошая	Мелкокристаллическое, плотное покрытие кадмием	[40]
2	CdO N(CH ₂ COOH) ₃ Декстрин Лаурилсульфат натрия Аммиак (25 %-ный раствор)	23-57 150-200 0,5-2,5 0,05-0,15 до достижения pH	7,5-8,5	комнатная	до 2				[44]
3	CdO или CdSO ₄ ·8/3H ₂ O N(CH ₂ COOH) ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄ Желатин Диспергатор НФ Аммиак (25 %-ный раствор)	11,4-114 22,8-228 40-300 50-250 0,5-5 2-50 100-400		20-25	1-2,5	95-98	52-68	Блестящее, беспористое покрытие кадмием, хорошо сцепленное с основой. Скорость покрытия 0,6-0,9 мкм/мин. Микротвердость покрытия 275-373 МПа	[43]
4	CdO N(CH ₂ COOH) ₃ NH ₄ Cl	40 140 80	6,0	27	3,2			Блестящее покрытие кадмием с малым количеством	[41]

Продолжение таблицы 3 / Table 3 cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Изоникотиновая кислота Аммиак (25 %-ный раствор)	1,0 до рН 6,0						поверхностных дефектов. Скорость покрытия 0,68 мкм/мин	
5	Сульфат кадмия $N(CH_2COOH)_3$ Гидроксид калия Полиэтиленполиамин Молочная кислота	40-50 100-110 100-110 8-10 8-10			0,5-1,5	99,1-99,6	54-61	Качественное, малопористое покрытие кадмием с высокой коррозионной стойкостью. Микротвердость покрытия 147-151 МПа	[42]

Таблица 4 – Химический состав и некоторые технологические характеристики этилендиаминтетраацетатных электролитов кадмирования (t – рабочая температура электролита, i_k – катодная плотность тока, η_k – катодный выход по току, РС – рассеивающая способность электролита)

Table 4 – Chemical compositions and some technological characteristics of ethylenediaminetetraacetate electrolytes for cadmium electrodeposition (t - temperature of operation, i_k - cathode current density, η_k - cathode current efficiency, РС - throwing power)

№	Компоненты электролита	Концентрации компонентов, г/дм ³	рН	t , °С	i_k , А/дм ²	η_k , %	РС, %	Свойства покрытия и технологические особенности электролита	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Сульфат кадмия $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ КОН	42 75 20		комнатная	0,3-1,6			Светло-серебристое (после осветления), равномерное, мелкозернистое покрытие кадмием на стали	[45]
2	$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ КОН	75-80 120-130 35-40	6,5-7,5	18-25	1-2,5		22-26		[51]
3	Сульфат кадмия $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ КОН	75 120 35			12,5-100			Покрытие кадмием в режиме импульсного тока. Скорость покрытия 0,8-1,0 мкм/мин	[57]
4	$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ NaOH	64 112 40	11	18-25	1-10	45-87	39-43		[36]
5	Сульфат кадмия $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ КОН Na_2SO_4	40-60 75-100 20-35 30-40		18-25	0,5-2,0				[56]
6	CdO $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ NaOH NaCl	32 280 до достижения рН 58	11	18-25	1-10	45-87	39-43		[36]
7	Сульфат кадмия $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ КОН	75-80 120-130 25-40		18-22	2,5-3	63-84	68-72	Светлое, плотное, мелкокристаллическое покрытие	[55]

**АМИНОАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОТРИАЦЕТАТНЫЕ И
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАДМИРОВАНИЯ**

Продолжение таблицы 4 / Table 4 cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Сульфат магния Полиакриламид	2-5 2-10						кадмием, хорошо сцепленное с основой. Скорость покрытия 0,77-1,2 мкм/мин. Микротвердость покрытия 235-506 МПа	
8	Сульфат кадмия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaOH или КОН Полиэтиленполиамин $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$	35-45 70-80 80-100 20-30 3-5		18-25	0,5-1,5		Высокая	Светлое, мелкокристаллическое покрытие кадмием	[49]
9	Сульфат кадмия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaOH $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Закрепитель ДЦУ Смачиватель «Прогресс»	40-100 45-112 15-32 15-35 100-120 1-2 0,2-0,5	3,8		0,5-2,0	81,2-99,2	59-78	Серебристо-белое, блестящее, равномерное, мелкокристаллическое покрытие кадмием	[54]
10	CdO $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Дифосфат натрия Тетраборат натрия NaCl	25-40 100-140 25-30 25-30 18-23	10-12	18-40	0,5-8	98-100	62-85	Светло-серое, мелкокристаллическое покрытие кадмием с хорошим сцеплением с основой	[58]
11	CdO $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Дифосфат натрия Тетраборат натрия NaCl	10-12 50-55 55-60 25-30 15-25	10-12	25-50	1-2			Скорость покрытия 0,50-0,60 мкм/мин	[52]
12	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Дифосфат калия Сульфат никеля Декстрин или диметилформамид	50 108 240 0,1-0,3 3-5 10-50	8-9	40-50	0,8-6,0	85-95		Светло-серое, мелкозернистое, равномерное по толщине, беспористое покрытие кадмием. Электролит устойчив во времени	[1]
13	CdO $\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$ $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ Лимонная кислота NH_4Cl Никотиновая кислота Октилсульфат натрия Смесь аллилсульфатов натрия	40 32 157 30 80 3 0,3 0,075	6,5	38	2,7			Однородное, блестящее, хорошо сцепленное с основой покрытие кадмием без поверхностных дефектов. Скорость покрытия 0,85 мкм/мин	[41]

**СОСТАВЫ АМИНОАЦЕТАТНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО
КАДМИРОВАНИЯ**

Слабощелочные монолигандные аминокетатные электролиты для получения покрытий кадмием (1, 2) (табл. 2) содержат

кадмий(+2) и аминокетат-ион в мольном соотношении от 1 : 4 до 1 : 5, поэтому основными частицами в них являются комплексы $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2]$ и $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_3]^-$.

Электролиты (3, 4) (табл. 2) [34] являются щелочными билигандными аминокетатно

(или 3-аминопропионатно или 2-аминобутиратно или 2-аминоизобутиратно)-аммиакатными и содержат в основном комплексы $[Cd(NH_3)_4(H_2NCH_2COO)]^+$, $[Cd(NH_3)_2(H_2NCH_2COO)_2]$ или комплексы $[Cd(NH_3)_4(H_2NCH_2CH_2COO)]^+$, $[Cd(NH_3)_2(H_2NCH_2CH_2COO)_2]$, или комплексы $[Cd(NH_3)_4(CH_3CH_2CH(NH_2)COO)]^+$, $[Cd(NH_3)_2(CH_3CH_2CH(NH_2)COO)_2]$.

Покрывания кадмием мелкокристаллические, равномерные по толщине и стойкие к коррозии (табл. 2). Высокое качество кадмиевых покрытий в аминокетатных электролитах (1, 2) (табл. 2) обеспечивают добавки тиокарбамида и олигопептидов животного происхождения. В процессе электролиза не происходит выделение водорода и наводороживание стальной основы.

АМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО КАДМИРОВАНИЯ

Исследованы электрохимические особенности осаждения кадмия из электролита состава: $Cd(ClO_4)_2$ 0,01 моль/дм³, $HN(CH_2COOH)_2$ 0,01-1,0 моль/дм³ (рН 6,25-8,56) [38, 39].

СОСТАВЫ АМИНОТРИАЦЕТАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО КАДМИРОВАНИЯ

Слабощелочные электролиты (2, 3) (табл. 3) являются смешаннолигандными аминотриацетатно-аммиакатными и содержат, по-видимому, в качестве основной частицы комплекс $[Cd(NH_3)_2N(CH_2COO)_3]^-$, в то время как в электролитах (1, 4, 5) (табл. 3) кадмий(+2) присутствует в основном в форме комплексов $[CdN(CH_2COO)_3]^-$ и $[Cd(N(CH_2COO)_3)_2]^{4-}$.

Из аминотриацетатных электролитов с добавками декстрина, желатина, молочной, никотиновой, изоникотиновой кислот, полиэтиленполиамин и других веществ с высоким выходом по току формируются блестящие, мелкокристаллические покрытия кадмием.

СОСТАВЫ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО КАДМИРОВАНИЯ

В табл. 4 представлены характеристики слабокислых (9, 13), нейтральных (2) и слабощелочных (1, 3, 4, 6-8, 10-12) электролитов кадмирования, содержащих анион этилендиаминтетраацетатной кислоты (ЭДТА)⁴⁻ [1, 36, 37, 41, 45-58].

Электролиты (1-7) (табл. 4) содержат кадмий(+2) только в форме комплекса $[Cd(ЭДТА)]^{2-}$, электролиты (8 и 10-12) (табл. 4) являются билигандными и включают комплексы $[Cd(ЭДТА)L]$, где L = полиэтиленполиамин и дифосфат соответственно, а электролит (13) (табл. 4) является сложной композицией одно- и билигандных комплексов кадмия(+2) с анионами этилендиаминтетраацетатной, аминотриацетатной и лимонной кислот.

Представленные в табл. 4 электролиты кадмирования работают в основном при комнатной температуре, характеризуются отличной рассеивающей способностью, высоким выходом по току и обеспечивают получение светлых, мелкокристаллических покрытий кадмием.

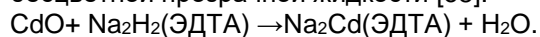
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО КАДМИРОВАНИЯ

Для приготовления электролитов кадмирования можно использовать производимые промышленностью соединения кадмия (+2): CdO , $CdCO_3$, $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$, $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $CdBr_2 \cdot 4H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $CdSiF_6 \cdot 6H_2O$, $Cd(SCN)_2$, $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и некоторые другие.

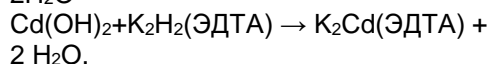
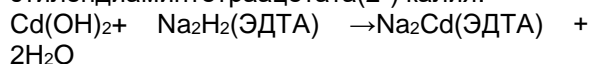
В качестве источника лиганда в этилендиаминтетраацетатных электролитах кадмирования удобно применять этилендиаминтетраацетатную кислоту $H_4C_{10}H_{12}O_8N_2$ (комплексон II) (табл. 4) и её производимые промышленностью соли: $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ (трилон Б, комплексон III) (табл. 4), $Na_4C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, $Na_4C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 4H_2O$, $K_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, $K_3HC_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot H_2O$.

Этилендиаминтетраацетатные электролиты кадмирования можно приготовить несколькими способами.

В нагретом водном растворе трилона Б небольшими порциями при перемешивании растворяют оксид кадмия до образования бесцветной прозрачной жидкости [58]:



Действием щелочи на раствор сульфата кадмия осаждают гидроксид кадмия и после фильтрования и промывания водой растворяют осадок в растворе трилона Б [45] или этилендиаминтетраацетата(2-) калия:



АМИНОАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОТРИАЦЕТАТНЫЕ И ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАДМИРОВАНИЯ

Водную суспензию карбоната кадмия и этилендиаминтетрауксусной кислоты нагревают до полного растворения веществ:

$$\text{CdCO}_3 + \text{H}_4(\text{ЭДТА}) \rightarrow \text{CdH}_2(\text{ЭДТА}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2,$$

после чего добавляют растворы NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, NH₄OH или другие до достижения заданного значения pH:

$$\text{CdH}_2(\text{ЭДТА}) + 2 \text{CsOH} \rightarrow \text{Cs}_2\text{Cd}(\text{ЭДТА}) + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Можно растворить в воде производимый промышленностью кристаллический комплекс Na₂Cd(ЭДТА)·4H₂O.

Этими способами готовят электролиты кадмирования, не содержащие иных анионов, кроме этилендиаминтетраацетата.

При добавлении раствора соли кадмия(+2) (сульфата, хлорида, нитрата, тетрафторобората, формиата, ацетата или другой) к водному раствору этилендиаминтетраацетата натрия (или калия) получается электролит, содержащий второй анион (хлорид, сульфат, ацетат или другой):

$$\text{CdSO}_4 + \text{Na}_4(\text{ЭДТА}) \rightarrow \text{Na}_2\text{Cd}(\text{ЭДТА}) + \text{Na}_2\text{SO}_4$$
$$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{K}_4(\text{ЭДТА}) \rightarrow \text{K}_2\text{Cd}(\text{ЭДТА}) + 2 \text{CH}_3\text{COOK}.$$

Для приготовления полилигандных электролитов кадмирования сначала растворяют CdO в нагретом растворе Na₂H₂(ЭДТА), затем полученный раствор этилендиаминтетраацетата кадмия(+2) смешивают с водным раствором K₄P₂O₇ и вводят другие необходимые компоненты [58] или добавляют раствор CdSO₄ к раствору, содержащему Na₂H₂(ЭДТА), NaOH (KOH) и полиэтиленполиамин [49].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аминокислоты и, особенно аминокислоты, не только образуют термодинамически прочные, растворимые в воде комплексы с кадмием(+2), но и эффективно адсорбируются на катоде, что приводит к формированию из амина(поли)карбоксилатных электролитов с высоким выходом по току мелкокристаллических, однородных, ровных кадмиевых покрытий, хорошо сцепленных с основой. Аминополькарбоксилатные электролиты кадмирования характеризуются высокой устойчивостью в работе, отличной рассеивающей способностью.

Кадмий(+2) в комплексах с анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (максимальная парциальная дентатность лиганда равна шести) чаще всего проявляет координационное число семь, поэтому для этого катиона характерно образование в водном растворе смешаннолигандных комплексов [Cd(ЭДТА)L], которые могут играть опреде-

ляющую роль в процессах адсорбирования этилендиаминтетраацетатов кадмия (+2) на катоде и последующего их электрохимического разряда с образованием кадмиевого покрытия.

Соединения кадмия(+2), в том числе соли кадмия(+2) в составе электролитов, а также продукты коррозии кадмиевых покрытий, являются весьма токсичными [59, 60]. Кадмий(+2), связанный в термодинамически прочные комплексы с малотоксичными аминополикарбоновыми кислотами, особенно с этилендиаминтетрауксусной или с диэтилен-триаминпентауксусной кислотами, значительно менее опасен для человека, животных и растений, чем аква-ионы кадмия(+2) [61–65]. Несмотря на это кадмирование, даже в комплексонатных электролитах, следует производить только в исключительных случаях, стараясь вместо кадмия использовать сплавы менее опасных металлов, которые обладают сходными защитными и эксплуатационными свойствами. В этом отношении хорошо зарекомендовали себя некоторые покрытия сплавами цинка с оловом, молибденом, кобальтом, железом, никелем, индием, бором, а также ряд других покрытий [66–70].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вахманцева Н.И. Изучение и разработка трилонатно-пирофосфатного электролита кадмирования : дис. ... канд. техн. наук. Томск, 1978. 196 с.
2. Чернявский В.Ф. Электрокристаллизация кадмия из кислых и слабокислых растворов в присутствии технических органических веществ : дис. ... канд. техн. наук. Ворошиловград, 1984. 136 с.
3. Перистая Г.А. Электроосаждение кадмия, индия и сплава индий-кадмий из виннокислых электролитов : дис. ... канд. техн. наук. Пенза, 1999. 163 с.
4. Кравченко Д.В. Разработка процесса электроосаждения кадмиевых покрытий из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04С : дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2018. 115 с.
5. Архипов Е.А. Разработка процесса электрохимического кадмирования в присутствии универсальной композиции органических добавок : дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2021. 138 с.
6. ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. Москва : Изд-во Стандартов, 2003. 104 с.
7. Афонин Е.Г. Перхлоратные электролиты кадмирования // Труды XXI Российской межведомственной научно-технической конференции «Новые информационные технологии в системах связи и управления». Калуга : Изд-во Ноосфера, 2022. С. 286–294.
8. Афонин Е.Г. Водные дифосфатные и триполифосфатные электролиты кадмирования // Труды XXI Российской межведомственной научно-

технической конференции «Новые информационные технологии в системах связи и управления». Калуга : Изд-во Ноосфера, 2022. С. 274–285.

9. Kiss T., Sóvago I., Gergely A. Critical survey of stability constants of complexes of glycine // *Pure and applied chemistry*. 1991. V. 63. № 4. P. 597–638. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199163040597>.

10. Casale A., De Robertis A., De Stefano C., Gianguzza A., Patanè G., Rigano C., Sammartano S. Thermodynamic parameters for the formation of glycine complexes with magnesium(II), calcium(II), lead(II), manganese(II), cobalt(II), nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) at different temperatures and ionic strengths, with particular reference to natural fluid conditions // *Thermochimica acta*. 1995. V. 255. P. 109–141. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02181-M](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02181-M).

11. Anderegg G., Arnaud-Neu F., Delgado R., Felcman J., Popov K. Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental applications (IUPAC technical report) // *Pure and applied chemistry*. 2005. V. 77. № 8. P. 1445–1495. <https://doi.org/10.1351/pac200577081445>.

12. Sharma G., Tandon J.P. Potentiometric studies of ternary complex formation: Cu(II), Ni, Zn or Cd iminodiacetic acid/amino-acid complexes // *Talanta*. 1971. V. 18. № 11. P. 1163–1167. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(71\)80229-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(71)80229-1).

13. Anderegg G. Critical survey of stability constants of NTA complexes // *Pure and applied chemistry*. 1982. V. 54. № 12. P. 2693–2758. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198254122693>.

14. Tandon J.P., Sharma G. Potentiometric studies on ternary complex formation between Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), nitrilotriacetic acid and amino acid // *Journal für praktische chemie*. 1971. V. 313. № 6. P. 993–998. <https://doi.org/10.1002/prac.19713130602>.

15. Kadima W., Rabenstein D.L. Nuclear magnetic resonance studies of the solution chemistry of metal complexes. 26. Mixed ligand complexes of cadmium, nitrilotriacetic acid, glutathione, and related ligands // *Journal of inorganic biochemistry*. 1990. V. 38. № 4. P. 277–288. [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(90\)80003-G](https://doi.org/10.1016/0162-0134(90)80003-G).

16. Shoukry M.M. Mixed ligand complexes of cadmium(II) involving nitrilotriacetic acid // *Proceedings of the Indian academy of science – Chemical sciences*. 1990. V. 102. № 1. P. 19–24. <https://doi.org/10.1007/BF02861566>.

17. Srivastava S.K., Gupta V.K., Tiwari B.B., Ali I. Electrophoretic determination of stability constants of Zn(II)- and Cd(II)-nitrilotriacetate-penicillamine mixed complexes // *Journal of chromatography A*. 1993. V. 635. № 1. P. 171–175. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)83130-K](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)83130-K).

18. Oyama N., Matsuda H., Ohtaki H. A potentiometric study on complex formation of cadmium(II) and lead(II) ions with ethylenediaminetetraacetic acid // *Bulletin of the chemical society of Japan*. 1977. V. 50. № 2. P. 406–409. <https://doi.org/10.1246/bcsj.50.406>.

19. Jensen C.F., Deshmukh S., Jakobsen H.J., Inners R.R., Ellis P.D. Cadmium-113 nuclear magnetic resonance studies of cadmium-ethylenediaminetetraacetic acid complexes // *Journal of the American chemical society*. 1981. V. 103. № 13. P. 3659–3666. <https://doi.org/10.1021/ja00403a009>.

20. Anderegg G. Critical survey of stability constants of EDTA complexes. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon press, 1977. 42 p.

21. Pureu D., Kozlovskii E., Gruzdev M., Kumeev R. Thermodynamic and NMR studies of mixed-ligand complex formation of cadmium ethylenediaminetetraacetate with diamines in an aqueous solution // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2011. V. 103. № 3. P. 1073–1077. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1138-5>.

22. Васильев В.П., Козловский Е.В., Чистякова Г.В. Термохимия реакций этилендиаминтетраацетатов никеля, меди, цинка и кадмия с иминодиацетатом и нитрилтриацетатом в водном растворе // *Журнал неорганической химии*. 1987. Т. 32. № 6. С. 1521–1523.

23. Barrie P.J., Gyani A., Motevalli M., O'Brien P. Solid-state cadmium-113 NMR studies on cadmium complexes with glycine, l-alanine, and l-cysteine // *Inorganic chemistry*. 1993. V. 32. № 18. P. 3862–3867. <https://doi.org/10.1021/ic00070a016>.

24. Liu B.-X., Xu D.-J. A two-dimensional cadmium(II)-iminodiacetate polymer // *Acta crystallographica. Sect. E*. 2005. V. 61. № 6. P. m1218-m1220. <https://doi.org/10.1107/s1600536805015801>.

25. Polyakova I.N., Poznyak A.L., Sergienko V.S., Stopolyanskaya L.V. Crystal structure of acid ethylenediaminetetraacetates [Cd(H₂Edta)(H₂O)]·2H₂O and [Mn(H₂O)₄][Mn(HЭДТА)(H₂O)]₂·4H₂O // *Crystallography reports*. 2001. V. 46. № 1. P. 40–45. <https://doi.org/10.1134/1.1343124>.

26. Solans X., Font-Bardia M., Aguiló M., Arostegui M., Oliva J. Structures of ethylenediaminetetraacetato(3-) metal complexes. I. Complexes with Co, Mg and Cd metals // *Acta crystallographica. Sect. C*. 1987. V. 43. № 4. P. 648–651. <https://doi.org/10.1107/S0108270187094666>.

27. Soufeena P.D., Subin Kumar K., Aravindhakhan K.K. Novel thermally stable photoluminescent trinuclearcadmium(II) EDTA complex // *Materialstoday: Proceedings*. 2018. V. 5. № 5. Part 3. P. 16790–16799. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.017>.

28. Wang X.F., Wang Y.F., Wang J., Zhang Zh.H., Gao J., Liu B., Jiang Y.Ch., Zhang X.D. Synthesis and structures of seven-coordinate K₃[Cd(Dtpa)], K₂[Cd(H₂O)₄][Cd(Edta)(H₂O)]₂·2H₂O, and Na₂[Cd(H₂O)₄][Cd(Edta)(H₂O)]₂·2H₂O // *Russian journal of coordination chemistry*. 2008. V. 34. № 8. P. 555–563. <https://doi.org/10.1134/s1070328408080010>.

29. Yang E.-L., Jiang Y.-L., Wang Y.-L., Liu Q.-Y. Poly[[aqua(μ₇-ethylenediaminetetraacetato) dicadmium(II)] monohydrate] // *Acta crystallographica. Sect. C*. 2010. V. 66. № 9. P. m231-m234. <https://doi.org/10.1107/s0108270110029124>.

30. Порай-Кошиц М.А., Полюнова Т.Н. Стереохимия комплексов металлов на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты и её диаминовых аналогов // *Координационная химия*. 1984. Т. 10. № 6. С. 725–772.

31. Solans X., Font-Altaba M., Oliva J., Herrera J. Crystal structures of ethylenediaminetetraacetato metal complexes. II. Catena-2,2,2-tetraqua-μ₇-ethylenediaminetetraacetato-cadmiummanganese dihydrate, [Cd(C₁₀H₁₂N₂O₈)Mn(OH₂)₄]_n·2nH₂O // *Acta crystallographica. Sect. C*. 1985. V. 41. № 7. P. 1020–1022. <https://doi.org/10.1107/s0108270185006412>.

АМИНОАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОТРИАЦЕТАТНЫЕ И ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАДМИРОВАНИЯ

32. Balmont-Sánchez J.C., Ruiz-González N., Frontera A., Matilla-Hernández A., Castiñeiras A., Niclós-Gutiérrez J. Anion-cation recognition pattern, thermal stability and DFT-calculation in the crystal structure of $\text{H}_2\text{dap}[\text{Cd}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ salt ($\text{H}_2\text{dap} = \text{H}_2(\text{N}_3, \text{N}_7)\text{-2,6-diaminopurinium cation}$) // *Crystals*. 2020. V. 10. № 4. 304. <https://doi.org/10.3390/cryst10040304>.
33. Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М. : Химия. 1988. 544 с.
34. Vlanes P.N., Strauss S.W., Brown B.F. Cadmium electroplating. U. S. Patent № 2862860. Patented 1958.
35. Кудрявцев Н.Т., Тютютина К.М., Фатх-Алла М.И., Тюрина Н.А. Способ электролитического кадмирования. Авт. свид. СССР № 166868. Оpubл. 1964.
36. Фатх-Алла М.И., Кудрявцев Н.Т., Тютютина К.М. Электролитическое кадмирование из нецианистых комплексных электролитов // *Защита металлов*. 1965. Т. 1. № 3. С. 308–313.
37. Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами. Москва : Химия, 1979. 352 с.
38. Городынский А.В., Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Литовченко К.И. Массоперенос при электрохимическом выделении кадмия(II) из иминодиуксусных электролитов // *Электрохимия*. 1982. Т. 18. № 11. С. 1468–1473.
39. Nikitenko V.N., Litovchenko K.I., Kublanovsky V.S. Concentration variation in the diffusion layer accompanying reduction of cadmium(II) from the iminodiacetate electrolyte // *Russian journal of electrochemistry*. 1998. V. 34. № 5. P. 435–439. eLIBRARY ID: 27831592. EDN: <https://elibrary.ru/XLAZYL>.
40. Липин А.И., Успенский С.И., Матвеева Н.А. Электролит для осаждения металлов. Авт. свид. СССР № 177733. Оpubл. 1965.
41. Joachim T., Beckwith M.M. Method and composition for electroplating cadmium (B). U. S. Patent № 3577327. Patented 1971.
42. Егорушкина Н.Н., Сергушева В.П., Малинина И.И., Павлова Л.А., Успенский С.И., Усачева Г.П. Электролит кадмирования. Авт. свид. СССР № 918338. Оpubл. 1982.
43. Богатырев А.Б. Электролит кадмирования. Авт. свид. СССР № 1211341. Оpubл. 1986.
44. Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. СПб. : Политехника, 1993.
45. Лернер М.Е., Галушко А.Д. Ванна для гальванического кадмирования. Авт. свид. СССР № 117893. Оpubл. 1958.
46. Джафаров Э.А., Мусаев А.Н. Электроосаждение кадмия из щелочных этилендиаминтетраацетатных электролитов // *Доклады АН Азербайджанской ССР*. 1966. Вып. 22. № 9. С. 3–34.
47. Сажумян А., Захарян Э. Бесцианистое кадмирование на основе трилона Б // *Промышленность Армении*. 1968. № 5. С. 70–71.
48. Напук О.С., Ложкина Т.В. Электроосаждение кадмия из трилонатного электролита // *Защита металлов*. 1972. Т. 8. № 2. С. 216–218.
49. Чебоксаров В.А., Гутман А.С., Юшкова З.А. Электролит для электролитического кадмирования. Авт. свид. СССР № 333220. Оpubл. 1972.
50. Ковязина Л.И., Буторина К.Н., Овчинникова Т.М. Исследование возможности применения трилона Б в электролите кадмирования // *Журнал прикладной химии*. 1974. Т. 47. № 5. С. 59–61.
51. Подлевских И.П., Ковязина Л.И., Овчинникова Т.М. Исследование возможности сохранения материального баланса трилонатного электролита кадмирования // *Журнал прикладной химии*. 1974. Т. 47. № 10. С. 2236–2239.
52. Попилов Л.Я. Советы заводскому технологу. Справочное пособие. Ленинград : Лениздат, 1975. 264 с.
53. Кублановский В.С., Литовченко К.И., Никитенко В.Н. Трилонатные электролиты кадмирования // *Электродные процессы при осаждении и растворении металлов*. Киев : Наукова думка, 1978. С. 6–12.
54. Лившиц А.Б., Черкасова Г.С., Лошкарев Ю.М. Электролит кадмирования. Авт. свид. СССР № 665026. Оpubл. 1979.
55. Городынский А.В., Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Козачек В.В. Электролит кадмирования. Авт. свид. СССР № 718501. Оpubл. 1980.
56. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание. Ленинград : Машиностроение, 1983. 87 с.
57. Кублановский В.С., Литовченко К.И., Никитенко В.Н., Стезярянский Э.А., Шваб Н.А. Выбор оптимальных параметров пульсирующего тока при электроосаждении кадмия(II) из трилонатного электролита // *Украинский химический журнал*. 1986. Т. 52. № 1. С. 32–36.
58. Олешко С.И., Войленко Ю.П., Силаева О.И. Электролит кадмирования. Авт. свид. СССР № 1675396. Оpubл. 1991.
59. Sigel A., Sigel H., Sigel R.K.O. Metal ions in life science. V. 11. Cadmium: From toxicity to essentiality. Dordrecht: Springer science+business media, 2013. 560 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-5179-8>.
60. Cadmium toxicity. New aspects in human disease, rice contamination, and cytotoxicity. Editors Himeno S. & Aoshima K. Singapore: Springer nature Singapore pte ltd., 2019. 190 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-3630-0>.
61. Scharpf L.G., Hill I.D., Wright P.L., Plank J.B., Keplinger M.L., Calandra J.C. Effect of sodium nitrilotriacetate on toxicity, teratogenicity, and tissue distribution of cadmium // *Nature*. 1972. V. 239. № 5369. P. 231–234. <https://doi.org/10.1038/239231b0>.
62. Cantilena L.R., Klaassen C.D. The effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and EDTA plus silylate on acute cadmium toxicity and distribution // *Toxicology and applied pharmacology*. 1980. V. 53. № 3. P. 510–514. [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(80\)90363-4](https://doi.org/10.1016/0041-008X(80)90363-4).
63. Engström B., Norin H., Jawaid M., Ingman F. Influence of different Cd-EDTA complexes on distribution and toxicity of cadmium in mice after oral or parenteral administration // *Acta pharmacologica et toxicologica*. 1980. V. 46. № 3. P. 219–234. <https://doi.org/10.1111/j1600-0773.1980.tb02446.x>.
64. McLeese D.W., Ray S. Toxicity of CdCl_2 , CdEDTA , CuCl_2 , and CuEDTA to marine invertebrates // *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 1986. V. 36. № 1. P. 749–755. <https://doi.org/10.1007/BF01623579>.

65. Peraferrer C., Martínez M., Poch J., Villaescusa I. Toxicity of metal-ethylenediaminetetraacetic acid solution as function of chemical speciation: an approach for toxicity assessment // Archives environmental contamination and toxicology. 2012. V. 63. № 4. P. 484–494. <https://doi.org/10.1007/s00244-012-9788-x>.

66. Ganesan P., Kumaraguru S.P., Popov B.N. Development of compositionally modulated multilayer Zn-Ni deposits as replacement for cadmium // Surface and coatings technology. 2007. V. 201. № 18. P. 7896–7904. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.033>.

67. Conde A., Arenas M.A., de Damborenea J.J. Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel // Corrosion science. 2011. V. 53. № 4. P. 1489–1497. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.021>.

68. Agüero A., del Hoyo J.C., García de Blas J., García M., Gutiérrez M., Madueño L., Ulargui S. Aluminum slurry coatings to replace cadmium for aeronautic application // Surface and coatings technology. 2012. V. 213. P. 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.052>.

69. Таранцева К.Р., Николотов А.Д., Эмурлаева Э.Р. Электроосаждение сплава олово-цинк из стабилизированного пирофосфатного электролита как альтернатива кадмиевому покрытию // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 3. С. 27–30. EDN: <https://elibrary.ru/RWOQNH>.

70. Stopic M.D., Friedrich B.G. Electrodeposition, characterization and corrosion investigation of galvanic zinc layers from pyrophosphate baths // Military technical courier. 2016. V. 64. № 3. P. 649–669. <https://doi:10.5937/vojtehg64-10578>.

Информация об авторе

Е. Г. Афонин – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Калужский научно-исследовательский институт телемеханических устройств.

REFERENCES

1. Vakhmantseva, N.I. Study and development of trilonate-pyrophosphate electrolyte for cadmium plating. Candidate's thesis. Tomsk, 1978. 196 p. (In Russ.).
2. Chernyavsky, V.F. Electrocrystallization of cadmium from acid and slightly acid solutions containing technical grade organic substances. Candidate's thesis. Voroshilovgrad, 1984. 136 p. (In Russ.).
3. Peristaya, G.A. Electrodeposition of cadmium, indium and indium-cadmium alloys from tartrate electrolytes. Candidate's thesis. Penza, 1999. 163 p. (In Russ.).
4. Kravchenko, D.V. Development of cadmium coatings electrodeposition process from sulfate-ammonium electrolyte with ЦКН-04 and ЦКН-04С additives. Candidate's thesis. Moscow, 2018. 115 p. (In Russ.).
5. Arkhipov, E.A. Development of cadmium electrodeposition process with universal composition of organic additives. Candidate's thesis. Moscow, 2021. 138 p. (In Russ.).
6. HOST 9.305-84. Metal and non-metal inorganic coatings. Technological process operations for coating production. Moscow: Standards publishing house, 2003. 104 p. (In Russ.).

7. Afonin, E.G. Perchlorate electrolytes for cadmium electroplating // Proceedings of the 21th Russian interdepartmental scientific and technical conference «New information technologies in communication and control systems». Kaluga, Noosfera publ., 2022. P. 286-294. (In Russ.).

8. Afonin, E.G. Aqueous diphosphate and tripolyphosphate electrolytes for cadmium electroplating // Proceedings of the 21th Russian interdepartmental scientific and technical conference «New information technologies in communication and control systems». Kaluga, Noosfera publ., 2022. P. 274-285. (In Russ.).

9. Kiss, T., Sóvágó, I. & Gergely, A. (1991). Critical survey of stability constants of complexes of glycine // Pure and applied chemistry, 63(4), 597-638. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199163040597>.

10. Casale, A., De Robertis, A., De Stefano, C., Gianguzza, A., Patanè, G., Rigano, C. & Sammartano, S. (1995). Thermodynamic parameters for the formation of glycine complexes with magnesium(II), calcium(II), lead(II), manganese(II), cobalt(II), nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) at different temperatures and ionic strengths, with particular reference to natural fluid conditions // Thermochemica acta, 255,109-141. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02181-M](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02181-M).

11. Andereg, G., Amaud-Neu, F., Delgado, R., Felcman, J. & Popov, K. (2005). Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental applications (IUPAC technical report) // Pure and applied chemistry, 77(8), 1445-1495. <https://doi.org/10.1351/pac200577081445>.

12. Sharma, G. & Tandon, J.P. (1971). Potentiometric studies of ternary complex formation: Cu(II), Ni, Zn or Cd iminodiacetic acid/amino-acid complexes // Talanta,18(11), 1163-1167. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(71\)80229-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(71)80229-1).

13. Andereg, G. (1982). Critical survey of stability constants of NTA complexes // Pure and applied chemistry, 54(12), 2693-2758. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198254122693>.

14. Tandon, J.P. & Sharma, G. (1971). Potentiometric studies on ternary complex formation between Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), nitrilotriacetic acid and amino acid // Journal für praktische chemie, 313(6), 993-998. <https://doi.org/10.1002/prac.19713130602>.

15. Kadima, W. & Rabenstein, D.L. (1990). Nuclear magnetic resonance studies of the solution chemistry of metal complexes. 26. Mixed ligand complexes of cadmium, nitrilotriacetic acid, glutathione, and related ligands // Journal of inorganic biochemistry, 38(4), 277-288. [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(90\)80003-G](https://doi.org/10.1016/0162-0134(90)80003-G).

16. Shoukry, M.M. (1990). Mixed ligand complexes of cadmium(II) involving nitrilotriacetic acid // Proceedings of the Indian academy of science - Chemical sciences, 102(1), 19-24. <https://doi.org/10.1007/BF02861566>.

17. Srivastava, S.K., Gupta, V.K., Tiwari, B.B. & Ali, I. (1993). Electrophoretic determination of stability constants of Zn(II)- and Cd(II)-nitrilotriacetate-penicillamine mixed complexes // Journal of chromatography A, 635(1), 171-175. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)83130-K](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)83130-K).

18. Oyama, N., Matsuda, H. & Ohtaki, H. (1977). A potentiometric study on complex formation of cadmium(II) and lead(II) ions with ethylenediaminetetraacetic acid // Bulletin of the chemical society of Japan, 50(2), 406-409. <https://doi.org/10.1246/bcsj.50.406>.

АМИНОАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОТРИАЦЕТАТНЫЕ И
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАДМИРОВАНИЯ

19. Jensen, C.F., Deshmukh, S., Jakobsen, H.J., Inners, R.R. & Ellis, P.D. (1981). Cadmium-113 nuclear magnetic resonance studies of cadmium-ethylenediaminetetraacetic acid complexes // *Journal of the American chemical society*, 103(13), 3659-3666. <https://doi.org/10.1021/ja00403a009>.
20. Anderegg, G. *Critical survey of stability constants of EDTA complexes*. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon press, 1977. 42 p.
21. Pureu, D., Kozlovskii, E., Gruzdev, M. & Kumeev, R. (2011). Thermodynamic and NMR studies of mixed-ligand complex formation of cadmium ethylenediaminetetraacetate with diamines in an aqueous solution // *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 103(3), 1073-1077. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1138-5>.
22. Vasilev, V.P., Kozlovskij, E.V. & Chistyakova, G.V. (1987). Thermochemistry of reactions of nickel, copper, zinc and cadmium ethylenediaminetetraacetates with iminodiacetate and nitrilotriacetate in aqueous solutions // *Journal of inorganic chemistry*, 32(6), 1521-1523. (In Russ.).
23. Barrie, P.J., Gyani, A., Motevalli, M. & O'Brien, P. (1993). Solid-state cadmium-113 NMR studies on cadmium complexes with glycine, l-alanine, and l-cysteine // *Inorganic chemistry*, 32(18), 3862-3867. <https://doi.org/10.1021/ic00070a016>.
24. Liu, B.-X. & Xu, D.-J. (2005). A two-dimensional cadmium(II)-iminodiacetate polymer // *Acta crystallographica. Sect. E*, 61(6), m1218-m1220. <https://doi.org/10.1107/s1600536805015801>.
25. Polyakova, I.N., Poznyak, A.L., Sergienko, V.S. & Stopolyanskaya, L.V. (2001). Crystal structure of acid ethylenediaminetetraacetates $[Cd(H_2Edta)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ and $[Mn(H_2O)_4][Mn(H_2DTPA)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$ // *Crystallography reports*, 46(1), 40-45. <https://doi.org/10.1134/1.1343124>.
26. Solans, X., Font-Bardia, M., Aguiló, M., Arostegui, M. & Oliva, J. (1987). Structures of ethylenediaminetetraacetato(3-) metal complexes. I. Complexes with Co, Mg and Cd metals // *Acta crystallographica. Sect. C*, 43(4), 648-651. <https://doi.org/10.1107/S0108270187094666>.
27. Soufeena, P.D., Subin Kumar, K. & Aravindhakhan, K.K. (2018). Novel thermally stable photoluminescent trinuclearcadmium(II) EDTA complex // *Materials today: Proceedings*, 5(5), Part 3, 16790-16799. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.017>.
28. Wang, X.F., Wang, Y.F., Wang, J., Zhang, Zh.H., Gao, J., Liu, B., Jiang, Y.Ch. & Zhang, X.D. (2008). Synthesis and structures of seven-coordinate $K_3[Cd(Dtpa)]$, $K_2[Cd(H_2O)_4][Cd(Edta(H_2O))_2 \cdot 2H_2O]$, and $Na_2[Cd(H_2O)_4][Cd(Edta)(H_2O)]_2 \cdot 2H_2O$ // *Russian journal of coordination chemistry*, 34(8), 555-563. <https://doi.org/10.1134/s1070328408080010>.
29. Yang, E.-L., Jiang, Y.-L., Wang, Y.-L. & Liu, Q.-Y. (2010). Poly[$[aqua(\mu_7\text{-ethylenediaminetetraacetato})_2]dicadmium(II)$] monohydrate // *Acta crystallographica. Sect. C*, 66(9), m231-m234. <https://doi.org/10.1107/s0108270110029124>.
30. Poray-Koshits, M.A. & Polynova, T.N. (1984). Stereochemistry of metal complexonates based on ethylenediaminetetraacetic acid and its diamine analogues // *Coordination chemistry*, 10(6), 725-772. (In Russ.).
31. Solans, X., Font-Altaba, M., Oliva, J. & Herrera, J. (1985). Crystal structures of ethylenediaminetetraacetato-metal complexes. II. Catena-2,2,2,2-tetraaqua- μ -ethylenediaminetetraacetato-cadmiummanganese dihydrate, $[Cd(C_{10}H_{12}N_2O_8)Mn(OH_2)_4]_n \cdot 2nH_2O$ // *Acta crystallographica. Sect. C*, 41(7), 1020-1022. <https://doi.org/10.1107/s0108270185006412>.
32. Balmont-Sánchez, J.C., Ruiz-González, N., Frontera, A., Matilla-Hernández, A., Castiñeiras, A. & Nicolás-Gutiérrez, J. (2020). Anion-cation recognition pattern, thermal stability and DFT-calculation in the crystal structure of $H_2dap[Cd(HEdta)(H_2O)]$ salt ($H_2dap = H_2(N_3,N_7)\text{-}2,6\text{-diaminopurinium}$ cation // *Crystals*, 10(4), 304. <https://doi.org/10.3390/cryst10040304>.
33. Dyatlova, N.M., Temkina, V.Ya. & Popov, K.I. (1988). *Complexones and metals complexonates*. Moscow: Chemistry publ. 544 p. (In Russ.).
34. Vlannes, P.N., Strauss, S.W. & Brown, B.F. Cadmium electroplating. U. S. Patent № 2862860. Patented 1958.
35. Kudryavtsev, N.T., Tyutina, K.M., Fatkh-Alla, M.I. & Tyurina, N.A. Method for electrolytic cadmium plating. USSR author's certificate № 166868. Published 1964. (In Russ.).
36. Fatkh-Alla, M.I., Kudryavtsev, N.T. & Tyutina, K.M. (1965). Cadmium electrolytic plating from noncyanide complex electrolytes // *Protection of metals*, 1(3), 308-313. (In Russ.).
37. Kudryavtsev, N.T. (1979). *Electrochemical metal coatings*. Moscow: Chemistry publ. 352 p. (In Russ.).
38. Gorodiskiy, A.V., Kublanovskiy, V.S., Nikitenko, V.N., Litovchenko, K.I. (1982). Mass transfer in electrochemical separation of cadmium(II) from iminodiacetic electrolytes // *Electrochemistry*, 18(11), 1468-1473. (In Russ.).
39. Nikitenko, V.N., Litovchenko, K.I. & Kublanovskiy, V.S. (1998). Concentration variation in the diffusion layer accompanying reduction of cadmium(II) from the iminodiacetate electrolyte // *Russian journal of electrochemistry*, 34(5), 435-439. eLIBRARY ID: 27831592. EDN: <https://elibrary.ru/XLAZYL>.
40. Lipin, A.I., Uspenskiy, S.I. & Matveeva, N.A. Electrolyte for metals deposition. USSR author's certificate № 177733. Published 1965. (In Russ.).
41. Joachim, T. & Beckwith, M.M. Method and composition for electroplating cadmium (B).U. S. Patent № 3577327. Patented 1971.
42. Egorushkina, N.N., Sergusheva, V.P., Malinina, I.I., Pavlova, L.A., Uspenskiy, S.I. & Usacheva, G.P. Cadmium plating bath. USSR author's certificate № 918338. Published 1982. (In Russ.).
43. Bogatyrev, A.B. Cadmium plating bath. USSR author's certificate № 1211341. Published 1986. (In Russ.).
44. Ilin, V.A. (1993). The brief guide for electroplater. Saint Petersburg: Polytechnics publ.
45. Lerner, M.E. & Galushko, A.D. Bath for cadmium plating. USSR author's certificate № 117893. Published 1958. (In Russ.).
46. Dzhaferov, E.A. & Musaev, A.N. (1966). Cadmium electrodeposition from alkaline ethylenediaminetetraacetate electrolyte // *Doklady akademii nauk azerbaydzhanskoy SSR*, 22(9), 32-34. (In Russ.).
47. Sazhumyan, A. & Zakharyan, E. (1968). Noncyanide cadmium plating on the base of trilon B // *Industry of Armenia*, (5), 70-71.
48. Napukh, O.S. & Lozhkina, T.V. (1972). Cadmium electrodeposition from ethylenediaminetetraacetate electrolyte // *Protection of metals*, 8(2), 216-218. (In Russ.).

49. Chebokсарov, V.A., Gutman, A.S. & Yushkova, Z.A. Electrolyte for cadmium electrolytic plating. USSR author's certificate № 333220. Published 1972. (In Russ.).
50. Kovyazina, L.I., Butorina, K.N. & Ovchinnikova, T.M. (1974). Study of applicability of trilon B in the cadmium plating electrolyte // Journal of applied chemistry, 47(5), 59-61. (In Russ.).
51. Podlevskikh, I.P., Kovyazina, L.I. & Ovchinnikova, T.M. (1974). Study of possibility of material balance in the cadmium plating electrolyte // Journal of applied chemistry, 47(10), 2236-2239. (In Russ.).
52. Popilov, L.Y. Advices for factory technologist. Reference book. Leningrad: Lenizdat publ., 1975. 264 p. (In Russ.).
53. Kublanovskiy, V.S., Litovchenko, K.I. & Nikitenko, V.N. (1978). Trilonate electrolytes for cadmium plating // Electrode processes by deposition and dissolution of metals. Kiev: Naukova dumka, P. 6-12. (In Russ.).
54. Livshits, A.B., Cherkasova, G.S. & Loshkarev, Yu.M. Electrolyte for cadmium plating. USSR author's certificate № 665026. Published 1979. (In Russ.).
55. Gorodiskiy, A.V., Kublanovskiy, V.S., Nikitenko, V.N., Litovchenko, K.I. & Kozachek, V.V. Electrolyte for cadmium plating. USSR author's certificate № 718501. Published 1980. (In Russ.).
56. Ilin, V.A. (1983). Zinc, cadmium, tin, and lead plating. Leningrad: Mechanical engineering publ. 87 p. (In Russ.).
57. Kublanovskiy, V.S., Litovchenko, K.I., Nikitenko, V.N., Stezeryanskiy, E.A. & Shvab, N.A. (1986). The choice of the optimum parameters of a pulsed current in the electrodeposition of cadmium(II) from a trilonate electrolyte // Ukrainian chemistry journal, 52(1), 32-36. (In Russ.).
58. Oleshko, S.I., Voylenko, Yu.P. & Silaeva, O.I. Electrolyte for cadmium plating. USSR author's certificate № 1675396. Published 1991. (In Russ.).
59. Sigel, A., Sigel, H. & Sigel, R.K.O. (2013). Metal ions in life science. V. 11. Cadmium: From toxicity to essentiality. Dordrecht: Springer science+business media. 560 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-5179-8>.
60. Cadmium toxicity. New aspects in human disease, rice contamination, and cytotoxicity. (2019). Editors Himeno S. & Aoshima K. Singapore: Springer nature Singapore pte ltd. 190 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-3630-0>.
61. Scharpf, L.G., Hill, I.D., Wright, P.L., Plank, J.B., Keplinger, M.L. & Calandra, J.C. (1972). Effect of sodium nitrilotriacetate on toxicity, teratogenicity, and tissue distribution of cadmium // Nature, 239(5369), 231-234. <https://doi.org/10.1038/239231b0>.
62. Cantilena, L.R., Klaassen, C.D. (1980). The effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and EDTA plus salicylate on acute cadmium toxicity and distribution // Toxicology and applied pharmacology, 53(3), 510-514. [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(80\)90363-4](https://doi.org/10.1016/0041-008X(80)90363-4).
63. Engström, B., Norin, H., Jawaid, M. & Ingman, F. (1980). Influence of different Cd-EDTA complexes on distribution and toxicity of cadmium in mice after oral or parental administration // Acta pharmacologica et toxicologica, 46(3), 219-234. <https://doi.org/10.1111/j1600-0773.1980.tb02446.x>.
64. McLeese, D.W. & Ray, S. (1986). Toxicity of CdCl₂, CdEDTA, CuCl₂, and CuEDTA to marine invertebrates // Bulletin of environmental contamination and toxicology, 36(1), 749-755. <https://doi.org/10.1007/BF01623579>.
65. Peraferrer, C., Martínez, M., Poch, J. & Villaescusa, I. (2012). Toxicity of metal-ethylenediaminetetraacetic acid solution as function of chemical speciation: an approach for toxicity assessment // Archives environmental contamination and toxicology, 63(4), 484-494. <https://doi.org/10.1007/s00244-012-9788-x>.
66. Ganesan, P., Kumaraguru, S.P., Popov, B.N. (2007). Development of compositionally modulated multi-layer Zn-Ni deposits as replacement for cadmium // Surface and coatings technology, 201(18), 7896-7904. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.033>.
67. Conde, A., Arenas, M.A. & de Damborenea, J.J. (2011). Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel // Corrosion science, 53(4), 1489-1497. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.021>.
68. Agüero, A., del Hoyo, J.C., García de Blas, J., García, M., Gutiérrez, M., Madueño, L. & Ulargui, S. (2012). Aluminum slurry coatings to replace cadmium for aeronautic application // Surface and coatings technology, 213, 229-238. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.052>.
69. Tarantseva, K.R., Nikolotov, A.D. & Emurlaeva, E.P. (2014). Electrodeposition of zinc-tin alloy from stabilized pyrophosphate electrolyte as alternative of cadmium coating // Corrosion: materials, protection, (3), 27-30. (In Russ.). EDN: <https://elibrary.ru/RWOQNH>.
70. Stopic, M.D. & Friedrich, B.G. (2016). Electrodeposition, characterization and corrosion investigation of galvanic tin-zinc layers from pyrophosphate baths // Military technical courier, 64(3), 649-669. <https://doi:10.5937/vojtehg64-10578>.

Information about the author

E.G. Afonin – senior researcher, Kaluga research institute of telemechanical devices.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 15 сентября 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 15 Sep 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.