

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Обзорная статья
УДК 621.357.7+669.757+661.745
EDN: IUCBVE
DOI: 10.21285/achb.997



Этилендиаминтетраацетатные электролиты для получения покрытий сурьмой

Е.Г. Афонин

Калужский научно-исследовательский институт телемеханических устройств,
Калуга, Российская Федерация

Аннотация. Покрытия сурьмой недороги и используются вместо олова при производстве печатных плат, для замены токсичного кадмия с целью защиты стальных деталей от коррозии в морских условиях, для получения защитно-декоративных покрытий с высокой отражательной способностью, для создания различных контактов в полупроводниковых изделиях, при производстве литий-ионных батарей, а также в других целях. В статье рассмотрены известные из научно-технической и патентной литературы составы и некоторые технологические характеристики водных растворов для электрохимического и химического (с помощью восстановителя) получения покрытий сурьмой, содержащих этилендиаминтетраацетат-ион $[(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{4-}$ в качестве лиганда для связывания сурьмы(+3) в комплексы. Этилендиаминтетраацетатные электролиты отличаются высокой рассеивающей способностью и дают возможность получать качественные блестящие коррозионностойкие покрытия сурьмой. Например, из электролита с pH 0,5–0,7, содержащего 50–70 г/дм³ трихлорида сурьмы, 20–30 г/дм³ дигидрата этилендиаминтетраацетата(2-) натрия, 3,5–4,5 г/дм³ добавки ОП-10, 1,5–2,5 г/дм³ добавки выравниватель А, при температуре 18–25 °С, катодной плотности тока 1,5–5,0 А/дм² с выходом по току 97,6–100,0% со скоростью 18,0–19,2 мкм/ч получают светлые серебристые блестящие довольно твердые коррозионностойкие покрытия сурьмой с дефектной ромбоэдрической структурой толщиной до 100 мкм; рассеивающая способность электролита составляет 76–81%. Этилендиаминтетраацетатные электролиты сурьмирования характеризуются сравнительно низкой токсичностью. В обзоре также представлены литературные данные о комплексообразовании сурьмы(+3) с этилендиаминтетраацетат-ионом в водном растворе и о структурах кристаллических этилендиаминтетраацетатов сурьмы(+3).

Ключевые слова: гальваническое сурьмирование, химическое сурьмирование, этилендиаминтетраацетатный электролит, химический состав электролита, комплексобразование, структура комплекса

Для цитирования: Афонин Е.Г. Этилендиаминтетраацетатные электролиты для получения покрытий сурьмой // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 3. С. 294–304. DOI: 10.21285/achb.997. EDN: IUCBVE.

CHEMICAL SCIENCES

Review article

EDTA electrolytes for the deposition of antimony coatings

Evgeniy G. Afonin

Kaluga Research Institute of Telemechanical Devices, Kaluga, Russian Federation

Abstract. Antimony coatings serve as a cost-effective alternative to tin in manufacturing printed circuit boards, a replacement for toxic cadmium in protecting steel components from marine corrosion, and a means of producing protective-decorative coatings with high reflectivity. These coatings also find application in semiconductor contacts, lithium-ion battery production, and other applications. This review examines the compositions and key process characteristics of aqueous solutions used for the electrochemical and electroless deposition of antimony coatings. These compositions contain the EDTA ion $[(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{4-}$, which functions as a ligand, thereby binding antimony(+3) into complexes. EDTA-based electrolytes are characterized by high

throwing power and their ability to yield high-quality, bright, and corrosion-resistant antimony coatings. A typical formulation, for instance, operates at a pH of 0.5–0.7 and contains 50–70 g/dm³ antimony trichloride, 20–30 g/dm³ disodium ethylenediaminetetraacetate dihydrate, 3.5–4.5 g/dm³ of OP-10 additive, and 1.5–2.5 g/dm³ of leveling agent A. Under operating conditions of 18–25 °C and a cathode current density of 1.5–5.0 A/dm², these electrolytes yield light, silvery, bright, and relatively hard coatings. The deposition process is carried out with a current efficiency of 97.6–100.0% and a rate of 18.0–19.2 µm/h. The obtained coatings, with a thickness of up to 100 µm, possess a defective rhombohedral structure. The throwing power of the electrolyte under these conditions is 76–81%. A further advantage of these electrolytes is their relatively low toxicity. In addition, the review summarizes literature data on the complex formation of antimony(+3) with the EDTA ion in aqueous solution and on the structures of crystalline antimony(+3) ethylenediaminetetraacetates.

Keywords: antimony electrodeposition, antimony electroless plating, ethylenediaminetetraacetate electrolyte, chemical composition of electrolyte, complex formation, complex structure

For citation: Afonin E.G. EDTA electrolytes for the deposition of antimony coatings. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(3):294-304. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.997. EDN: IUCBBE.

ВВЕДЕНИЕ

Покрытия сурьмой обладают высокой коррозионной стойкостью в солевых растворах и в атмосфере с высокой влажностью, на воздухе не тускнеют, не сохраняют следов прикосновения руками, легко полируются, хорошо отражают свет, имеют декоративный вид, но могут быть хрупкими и иметь малую прочность на разрыв^{1–3} [1–3].

Электрохимические (гальванические) и химические покрытия сурьмой могут применяться для частичной замены олова при производстве печатных плат, так как они легко поддаются пайке, а также вместо токсичного кадмия с целью защиты деталей из стали и сплавов цинка от коррозии в морских условиях, для создания омических и выпрямляющих контактов в полупроводниковых изделиях, для производства анодов литий-ионных батарей и в других целях^{1–3} [1–4].

Для получения гальванических покрытий сурьмой используют несколько видов водных электролитов: фторидные, хлоридные, бромидные, иодидные, сульфатные, сульфатно-цианидные, фторидно-сульфатные, фторидно-тарtratные, фторидно-моноэтанолламиновые, фторидно-гликолятные, фторидно-лактатные, фторидно-хлоридно-сульфатные, тетрафтороборатные, аммиакатные, сульфидные, дифосфатные, гликолятные, лактатные, глицератные, тарtratные, цитратные, цитратно-глюконатные, тарtratно-цитратные, этилендиаминтетраацетатные и некоторые другие^{1–8} [1–35].

В настоящей работе приведен обзор одного из видов электролитов для получения гальванических и химических покрытий сурьмой, которые содержат комплексные соединения этого металла с этилендиаминтетраацетат-ионами $[(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{4-}$ (ЭДТА⁴⁻) – этилендиаминтетраацетатных электролитов [16, 17, 27, 30, 31, 34]. Ранее опубликован обзор составов этилендиаминтетраацетатных электролитов для получения покрытий висмутом⁹.

КОМПЛЕКСЫ СУРЬМЫ(+3) С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТ-ИОНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ И В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Количественные результаты изучения комплексообразования сурьмы(+3) с этилендиаминтетраацетатной кислотой (H₄ЭДТА) в водном растворе [36–43] противоречивы. Наиболее вероятно, что протонированный комплекс $[\text{Sb}(\text{HЭДТА})]$ образуется уже в сильноокислой среде, средний комплекс $[\text{Sb}(\text{ЭДТА})]^-$ ($\lg K_{\text{уст.}} \approx 19$ [41]) существует при pH 1,8–3,0, а гидроксокомплексы $[\text{SbOH}(\text{ЭДТА})]^{2-}$ (pH 4,0–5,5) и $[\text{Sb}(\text{OH})_2(\text{ЭДТА})]^{3-}$ (pH 5,7–7,0) гидролизуются при pH выше 6,0 и полностью разрушаются при pH выше 7,0 с выпадением осадка $\text{Sb}(\text{OH})_3$ [36, 40].

Известны структуры довольно большого числа кристаллических этилендиаминтетраацетатов сурьмы(+3)¹⁰ [44–64]: $[\text{Sb}(\text{HЭДТА})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}[\text{Sb}(\text{ЭДТА}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4, 1/2\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3, \text{CH}_6\text{N}_3$,

¹Геворкян В.М. Электролитическое сурьмирование: дисс. ... канд. техн. наук: 05.00.00. М., 1958. 239 с.

²Гальванические покрытия в машиностроении: справочник / В.И. Игнатьев, Н.С. Ионичева, А.В. Маречев, Н.Ф. Мелашенко, С.С. Плетенев, А.Я. Рябой [и др.]; под ред. М.А. Шлугера. В 2 т. Т. 1. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.

³Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий: справочник. М.: Металлургия, 1985. 288 с.

⁴Полное руководство к осаждению металлов гальваническим путем: гальваностегия, гальванопластика, осаждение металлов соприкосновением и погружением, гальваническое окрашивание металлов, шлифование и полирование их / Г. Лангбейн. СПб.: Тип. Я. Трей, 1895. 449 с.

⁵Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов: брошюра / под ред. П.М. Вячеславова. Л.: Машиностроение, 1977. 94 с.

⁶Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1979. 296 с.

⁷Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

⁸Афонин Е.Г. Дифосфатные растворы для получения электрохимических и химических покрытий сурьмой и ее сплавами // Новые информационные технологии в системах связи и управления: труды XX Росс. межведомств. науч.-техн. конф. (г. Калуга, 9 сентября 2021 г.). Калуга: Ноосфера, 2021. С. 495–500.

⁹Афонин Е.Г. Этилендиаминтетраацетатные электролиты для получения покрытий висмутом и его сплавами с оловом, медью, кобальтом, никелем, свинцом, кадмием, марганцем, серебром, галлием, индием, таллием, сурьмой гальваническим и химическим методами // Новые информационные технологии в системах связи и управления: труды XXII Росс. межведомств. науч.-техн. конф. (г. Калуга, 7 сентября 2023 г.). Калуга: Ноосфера, 2023. С. 392–411.

¹⁰Илюхин А.Б. Кристаллохимия комплексонов р-металлов: дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.01. М., 1998. 254 с.

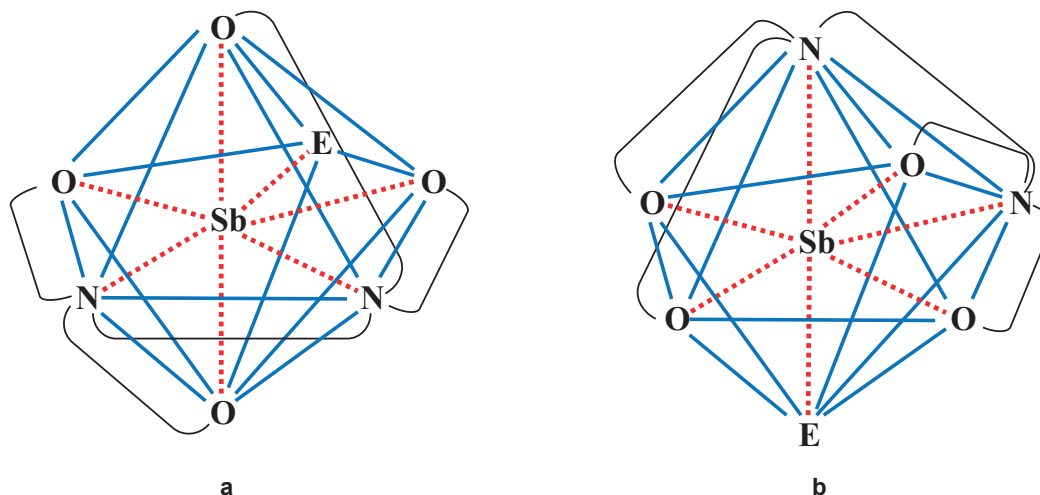
Таблица 1. Кристаллографические данные этилендиаминтетраацетатных комплексов сурьмы(+3)

Table 1. Crystallographic data for antimony(+3) ethylenediaminetetraacetate complexes

Номер вещества	Формула вещества	Сингония	Пр. гр.	z	a, Å b, Å c, Å	α, град. β, град. γ, град.	Источник
1	SbH(ЭДТА)•2H ₂ O	Ромбическая	Pbn2 ₁ (no. 33)	4	10,98(2) 18,496(4) 7,341(9)	90 90 90	[45]
			Pna2 ₁ (no. 33)		18,4823(18) 10,9408(12) 7,3671(5) 18,479 10,957 7,343		[63]
2	LiSb(ЭДТА)•H ₂ O	Моноклинная	P2 ₁ /n	4	7,348(1) 16,833(6) 10,822(2)	90 92,84(2) 90	[48]
3	NaSb(ЭДТА)•3H ₂ O	Ромбическая	–	4	7,047(1) 20,915(3) 11,152(2)	90 90 90	[47]
					7,02(2) 20,46(5) 11,27(3)		[49]
4	KSb(ЭДТА)•H ₂ O	Моноклинная	P2 ₁ /c	4	14,214(2) 8,761(1) 12,827(2)	90 112,56(1) 90	[49]
					14,32(3) 8,80(2) 12,87(3)		
5	RbSb(ЭДТА)•H ₂ O	Моноклинная	P2 ₁ /c	4	14,73(3) 8,89(2) 13,10(3)	90 112,6(1) 90	[49]
6	CsSb(ЭДТА)•H ₂ O	Ромбическая	Pbca	8	18,066(6) 9,126(3) 18,302(6)	90 90 90	[49]
					9,13(2) 18,07(4) 18,31(4)		
7	NH ₄ Sb(ЭДТА)•H ₂ O	Моноклинная	P2 ₁ /c	4	14,420(3) 8,862(2) 12,912(4)	90 112,82(2) 90	[49]
8	TlSb(ЭДТА)	Ромбическая	Pca2 ₁	4	20,77(5) 8,91(2) 7,50(2)	90 90 90	[49]
					20,694(4) 8,861(1) 7,490(1)		[49, 52]
9	[C(NH ₂) ₃]Sb(ЭДТА)•2H ₂ O	Моноклинная	P2 ₁ /n	4	8,417(6) 17,948(2) 11,862(8)	90 90,49(3) 90	[46]
10	[C(NH ₂) ₂ NHNH ₂]Sb(ЭДТА)•H ₂ O	Моноклинная	P2 ₁ /n	4	8,2202(3) 18,2074(6) 11,9429(4)	90 93,079(1) 90	[51]
11	[N(CH ₃) ₄]Sb(ЭДТА)•2H ₂ O	Моноклинная	P2 ₁ /c	4	6,638(2) 24,410(6) 12,440(4)	90 98,10(2) 90	[52]

12	$[H_3NCH_2CH_2NH_3][Sb(ЭДТА)]_2 \cdot 6H_2O$	Триклинная	$P\bar{1}$	1	7,021(3) 8,954(3) 15,161(5)	97,70(3) 92,33(3) 109,01(3)	[52]
13	$[H_3NCH_2CH_2COOH][Sb(ЭДТА)]$	Ромбическая	$Pna2_1$	4	22,819(4) 10,771(2) 7,289(1)	90 90 90	[52]
14	$Mg[Sb(ЭДТА)]_2 \cdot 8H_2O$	Моноклиная	$P2_1/n$	2	7,13(2) 21,30(5) 10,94(3)	90 91,09(4) 90	[49]
15	$Ca[Sb(ЭДТА)]_2 \cdot 8H_2O$	Моноклиная	$P2_1/n$	2	7,15(2) 22,10(5) 10,92(3)	90 91,13(4) 90	[49]
					7,132(1) 21,893(3) 10,891(2)	90 91,15(2) 90	[49]
					7,132(2) 21,906(5) 10,896(3)	90 91,13(2) 90	¹⁰ , [53]
16	$Sr[Sb(ЭДТА)]_2 \cdot 8H_2O$	Моноклиная	$P2_1/n$	2	7,13(2) 23,02(5) 10,89(3)	90 91,08(4) 90	[49]
17	$Co[Sb(ЭДТА)]_2 \cdot 8H_2O$	Моноклиная	$P2_1/n$	2	7,13(2) 21,10(5) 10,99(3)	90 91,02(4) 90	[49]
	$Co[Sb(ЭДТА)]_2 \cdot 7,15H_2O$				6,9969(2) 20,8705(4) 10,8106(2)	90 90,031(1) 90	[57, 58]
18	$Mn[Sb(ЭДТА)]_2 \cdot 7H_2O$	Моноклиная	$P2_1/n$	2	7,20(2) 21,10(5) 11,26(3)	90 91,70(4) 90	[49]
					7,067(1) 21,087(2) 10,902(1)	90 90,12(3) 90	[49, 52]
19	$Cd[Sb(ЭДТА)]_2 \cdot 8H_2O$	Моноклиная	$P2_1/n$	2	7,33(2) 20,91(5) 10,88(3)	90 91,11(4) 90	[49]
					7,252(1) 21,040(2) 10,894(2)	90 91,00(2) 90	[49, 52]
20	$Pr[Sb_2(ЭДТА)_2]NO_3 \cdot 9H_2O$	Ромбическая	$Pnn2$	2	10,7031(2) 23,0805(4) 7,2343(2)	90 90 90	[56]
21	$Sm[Sb_2(ЭДТА)_2]NO_3 \cdot 7,55(8)H_2O$	Моноклиная	Pn (no. 7)	2	7,2094(12) 22,652(4) 10,6553(19)	90 90,554(2) 90	[60]
22	$Gd[Sb_2(ЭДТА)_2]NO_3 \cdot 7H_2O$	Моноклиная	–	–	11,259 9,689 20,489	90 94,099 90	[61]
23	$Ho[Sb_2(ЭДТА)_2]NO_3 \cdot 7,6H_2O$	Моноклиная	Pn (no. 7)	2	7,2389(13) 22,164(4) 10,633(2)	90 90,800(2) 90	[59]
24	$Er[Sb_2(ЭДТА)_2]NO_3 \cdot 8H_2O$	Моноклиная	Pn (no. 7)	2	7,3790(10) 22,116(5) 10,661(3)	90 90,55(2) 90	[64]

Примечание. Пр. гр. – пространственная группа симметрии; z – число формульных единиц в элементарной ячейке.



ψ -Пентагонально-бипирамидальные координационные полиэдры катиона Sb^{3+} с экваториальным (а) или аксиальным (б) расположением неподеленной электронной пары E катиона Sb^{3+} в кристаллических этилендиаминтетраацетатах сурьмы(+3) (сплошные линии – ребра полиэдра SbN_2O_4E , пунктирные линии – координационные связи Sb^{3+} с атомами O и N аниона ЭДТА^{4-} , кривые линии – ковалентные связи во фрагментах аниона ЭДТА^{4-})

ψ -Pentagonal bipyramid coordination polyhedra of antimony(+3) with the lone electron pair E in the equatorial (a) and in the axial (b) positions in the antimony(+3) ethylenediaminetetraacetate crystals (solid lines are edge of SbN_2O_4E polyhedra, dotted lines are coordination bonds of Sb^{3+} with O and N atoms of EDTA^{4-} anion, curved lines are covalent bonds in the EDTA^{4-} anion)

CH_3N_4 , $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), $\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{Sb}(\text{ЭДТА})]_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Co, Cd, Mn}$), $\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{Sb}(\text{ЭДТА})]_2\text{NO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er}$) (табл. 1). Во всех этилендиаминтетраацетатах сурьмы(+3) имеется стереохимически активная неподеленная пара электронов E . В протонированном этилендиаминтетраацетате сурьмы(+3) $[\text{Sb}(\text{HЭДТА})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [63] координационный полиэдр SbN_2O_4E имеет форму искаженной тригональной бипирамиды и образован двумя атомами азота, тремя атомами кислорода трех карбоксилатных групп одного аниона (HЭДТА^{3-}) и неподеленной электронной парой атома сурьмы(+3), при этом карбоксильная группа не образует прочной связи с Sb^{3+} . Средние этилендиаминтетраацетатные комплексы сурьмы(+3) либо имеют островное строение, либо устроены как три- или полиядерные комплексы (см. табл. 1). Во всех комплексах этилендиаминтетраацетат(4-) по отношению к Sb^{3+} является гексадентатным лигандом, связываясь с центральным ионом двумя атомами азота и четырьмя атомами кислорода четырех карбоксилатных групп, а координационный полиэдр SbN_2O_4E имеет форму ψ -пентагональной бипирамиды. Неподеленная электронная пара катиона Sb^{3+} занимает чаще всего экваториальное положение (рисунок, а) (2–5, 7, 8, 12–24) (см. табл. 1) за исключением комплексов (6, 9–11) (см. табл. 1), где она находится в аксиальной позиции (рисунок, б).

Можно предположить, что в сильноокислом водном растворе комплекс $[\text{Sb}(\text{HЭДТА})]$ устроен примерно так же, как в кристаллическом $\text{SbH}(\text{ЭДТА}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [63], а в слабоокислом водном растворе анион $[\text{Sb}(\text{ЭДТА})]^-$ имеет строение, близкое к его строению в кристаллических средних комплексах с однозарядными внешнесферными катионами $\text{MSb}(\text{ЭДТА}) \cdot n\text{H}_2\text{O}^{10}$ [47, 49, 52]. Неподеленная электронная пара катиона Sb^{3+} в этих

комплексах может играть существенную роль в процессах электрохимического осаждения металлической сурьмы на катоде из этилендиаминтетраацетатных электролитов [65–67].

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДНЫХ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СУРЬМОЙ

В водных растворах сурьмы существует в форме соединений со степенями окисления +3 и +5; электролиты для получения покрытий сурьмой гальваническим методом, в том числе и этилендиаминтетраацетатные электролиты, содержат только сурьму(+3). Стандартный электродный потенциал Sb по отношению к Sb^{3+} равен +0,24 В^{3,7}.

Изучено электрохимическое восстановление сурьмы(+3) в сернокислом растворе в присутствии этилендиаминтетраацетата [68].

Сведения об этилендиаминтетраацетатных электролитах сурьмирования имеются в работах [16, 17, 27, 30, 31, 34] (табл. 2). В электролите (1) (см. табл. 2), разработанном В.В. Поветкиным, Т.Г. Шиблевой и др., только часть сурьмы(+3) связана в комплекс с этилендиаминтетраацетатом, другая ее часть удерживается в сильноокислом растворе в форме частично гидролизованных аква-ионов. В электролитах (2–4) (см. табл. 2) сурьма(+3) находится в форме только этилендиаминтетраацетатного комплекса, а в полилигандном электролите (5) (см. табл. 2) в дополнение к этилендиаминтетраацетату добавлены значительные количества цитрата и тартрата, что обеспечивает гомогенность слабоокислого электролита сурьмирования, который создал К.Ф. Смарт [16, 17].

Таблица 2. Химический состав и некоторые технологические характеристики этилендиаминтетраацетатных электролитов гальванического сурьмирования и свойства покрытий сурьмой

Table 2. Chemical composition and some technological characteristics of ethylenediaminetetraacetate electrolytes for antimony electrodeposition and properties of coatings

Номер электро- лита	Компоненты электролита	Концентрации компонентов, г/дм ³	pH	t, °C	i _к , А/дм ²	Свойства электролита и покрытия сурьмой	Источник
1	SbCl ₃ Этилендиаминтетраацетат(2-) натрия ОП-10 Выравниватель А	50–70 20–30 3,5–4,5 1,5–2,5	0,5–0,7	18–25	1,5–5,0	Светлые серебристые блестящие коррозионностойкие покрытия сурьмой толщиной до 100 мкм с микротвердостью 1860–2470 МПа. Катодный выход по току – 97,6–100%. Рассеивающая способность электролита – 76–81%. Скорость покрытия – 0,30–0,32 мкм/мин	[27, 30]
2	Тартрат калия – сурьмы Этилендиаминтетрауксусная кислота Гипофосфит натрия H ₃ BO ₃ HCl	6 40 60 40 До pH 1,5	1,5	10–40	–	Однородные покрытия сурьмой	[34]
3	Тартрат калия – сурьмы Этилендиаминтетрауксусная кислота Гипофосфит натрия H ₃ BO ₃ SnBr ₄ HCl	6 40 60 40 2 До pH 1,5	1,5	10–40	–	Однородные покрытия сурьмой	[34]
4	Тартрат калия – сурьмы Этилендиаминтетрауксусная кислота Гипофосфит натрия H ₃ BO ₃ SnBr ₄ Винная кислота Тартрат натрия HCl	6 40 60 40 2 2 1 До pH 1,5	1,5	10–40	–	Однородные покрытия сурьмой	[34]
5	Тартрат калия – сурьмы Этилендиаминтетраацетат(4-) натрия Цитрат(2-) аммония	10–80 30–60 80–200	4,0–6,0	20–52	0,54–5,4	Твердые гладкие блестящие коррозионноустойчивые покрытия сурьмой на сталь, железо, медь, свинец, олово, никель, цинк, кадмий и другие металлы	[16, 17]

Примечание. t – рабочая температура электролита; i_к – катодная плотность тока. ОП-10 – полиэтиленгликолевые эфиры высокомолекулярных моно- и диалкилфенолов по ГОСТ 8433-81¹¹. Выравниватель А – смесь метилбензолсульфонатов диэтиламинотетраметильных производных продуктов обработки моно- и диалкилфенолов оксидом этилена по ГОСТ 9600-78¹².

¹¹ГОСТ 8433-81. Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1981. 16 с.

¹²ГОСТ 9600-78. Вещества текстильно-вспомогательные. Выравниватель А. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1978. 7 с.

СОСТАВ ВОДНОГО ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНОГО РАСТВОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ СУРЬМОЙ

Водный раствор с концентрациями хлорида сурьмы(+3) 0,08 моль/дм³, этилендиаминтетраацетата натрия 0,08 моль/дм³, цитрата натрия 0,32 моль/дм³, аминотриацетата натрия 0,10 моль/дм³ и восстановителя хлорида титана(+3) 0,04 моль/дм³ позволяет при pH 6,5–8,5 и температуре 20 °C получать химические покрытия сурьмой на поверхности активированного палладием(+2) непроводящего материала [69].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенного обзора выявлено, что кислые этилендиаминтетраацетатные электролиты и полилигандные электролиты, содержащие этилендиаминтетраацетат, стабильны в работе, имеют

высокую рассеивающую способность и позволяют получать качественные мелкокристаллические блестящие покрытия сурьмой с высокой коррозионной стойкостью и повышенной микротвердостью. Могут оказаться интересными новые электролиты сурьмирования, содержащие билигандные и полилигандные композиции этилендиаминтетраацетата, например с гликолевой, молочной, яблочной, аминокусусной, глутаминовой кислотами. Одним из преимуществ этилендиаминтетраацетатных электролитов сурьмирования является их относительно низкая токсичность [70].

При исследовании механизма электроосаждения сурьмы из комплексных этилендиаминтетраацетатных электролитов следует учитывать возможность специфической адсорбции комплексов на катоде и участие неподеленной электронной пары сурьмы(+3) в электрохимических процессах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Бартл Д., Мудрох О. Технология химической и электрохимической обработки поверхностей металлов. М.: Машгиз, 1961. 712 с.
2. Коровин Н.В. Новые покрытия и электролиты в гальванотехнике. М.: Металлургиздат, 1962. 135 с.
3. Соловьева З.А., Солодкова Л.Н. Электроосаждение сурьмы и ее сплавов // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: Изд-во ВИНТИ, 1972 Т. 8. С. 215–272.
4. Bryngelsson H., Eskhult J., Edström K., Nyholm L. Electrodeposition and electrochemical characterization of thick and thin coatings of Sb and Sb/Sb₂O₃ particles for Li-ion battery anodes // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 53, no. 3. P. 1062–1073. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.02.009.
5. Patent no. 100038, USA. Improvement in electroplating with antimony / J.S. Howard, E. Adams Jr., T.E. Grover, N. Carpenter. Appl. 22.02.1870; publ. 22.02.1870.
6. Patent no. 792307, USA. Process of electrodeposition of antimony / A.G. Betts. Appl. 20.05.1904; publ. 13.06.1905.
7. Patent no. 130302, GB. An electrolytic process for coating iron or steel with lead or antimony or an alloy of lead and antimony / Q. Marino, C. Bowen. Appl. 29.04.1918; publ. 29.07.1919.
8. Ghosh J.C., Kappana A.N. Electrodeposition of antimony // *The Journal of Physical Chemistry*. 1924. Vol. 28, no. 2. P. 149–160. DOI: 10.1021/j150236a005.
9. Patent no. 559164, GB. Improvements in or relating to the electrodeposition of antimony / M.C. Bloom. Publ. 1942.
10. Patent no. 2389131, USA. Electrodeposition of antimony / M.C. Bloom. Appl. 28.07.1941; publ. 20.11.1945.
11. Patent no. 2515192, USA. Method of electroplating / A.E. Chester. Publ. 18.07.1950.
12. Patent no. 2683114, USA. Electrodeposition of antimony / J.D. Little. Appl. 04.12.1952; publ. 06.07.1954.
13. Patent no. 2711010, USA. Electrodeposition of antimony / W.P. Karash. Publ. 1955.
14. Patent no. 2715096, USA. Antimony plating / D.G. Burnside. Appl. 22.01.1953; publ. 09.08.1955.
15. Patent no. 2721836, USA. Electrodeposition of antimony / A.H. Du Rose. Appl. 07.08.1952; publ. 25.10.1955.
16. Patent no. 737713, GB. Improvements in or relating to the electro-deposition of lead and antimony and alloys thereof / C.F. Smart. Appl. 11.05.1953; publ. 28.09.1955.
17. Patent no. 2750333, USA. Electrodeposition of antimony and antimony alloys / C.F. Smart. Appl. 03.06.1952; publ. 12.06.1956.
18. Patent no. 2753299, USA. Electrodeposition with antimony / R.A. Ehrhardt. Appl. 23.04.1953; publ. 03.07.1956.
19. Patent no. 2779725, USA. Antimony plating bath / C.F. Smart. Publ. 1957.
20. Patent no. 2801959, USA. Alkaline antimony plating / A.H. Du Rose. Appl. 03.12.1953; publ. 06.08.1957.
21. Patent no. 2813065, USA. Heterocyclic nitrogen compound containing antimony plating solutions and process / A.H. Du Rose. Publ. 1957.
22. Patent no. 2817629, USA. Antimony plating bath / C.F. Smart. Appl. 23.10.1953; publ. 24.12.1957.
23. Patent no. 2823176, USA. Antimony plating bath and process / E.R. Breining, F. Nixon, W.R. Vincent. Publ. 1958.
24. Patent no. 2918414, USA. Antimony plating process / G.R. Schaer. Appl. 17.08.1956; publ. 22.12.1959.
25. Patent no. 2918415, USA. Antimony plating process / G.R. Schaer. Appl. 17.08.1956; publ. 22.12.1959.
26. А.с. № 142489, СССР. Способ электролитического сурьмирования металлов / В.М. Геворкян. Заявл. 05.03.1955; опубл. 1961.
27. Шиблева Т.Г., Поветкин В.В., Захаров М.С. Структура и свойства сурьмы, электроосажденной из растворов с трилоном Б // *Защита металлов*. 1985. N 6. С. 974–976.
28. Sadana Y.N., Singh J.P., Kumar R. Electrodeposition of antimony and antimony alloys – a review // *Surface Technology*. 1985. Vol. 24, no. 4. P. 319–353. DOI: 10.1016/0376-4583(85)90053-6.
29. Abd El Rehim S.S., Awad A., El Sayed A. Electroplating of antimony and antimony-tin alloys // *Journal of Applied Electrochemistry*. 1987. Vol. 17. P. 156–164. DOI: 10.1007/BF01009142.
30. А.с. № 1220387, СССР, C25D3/54. Электролит для осаждения сурьмы / Т.Г. Шиблева, В.В. Поветкин, М.С. Захаров. Заявл. 21.04.1984; опубл. 27.02.1996.
31. Шиблева Т.Г., Поветкин В.В. Электроосаждение сурьмы из трилонатных растворов // *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология*. 2001. Т. 44. N 6. С. 127–129.

- 32.** Patent no. 6409906, USA. Electroplating solution for plating antimony and antimony alloy coatings / C.M. Aoun. Appl. 25.10.2000; publ. 25.06.2002.
- 33.** Patent no. 5142571, Japan. Electroplating bath of antimony or its alloys / B. Ro, T. Arai, T. Yamamoto. Publ. 2013.
- 34.** Patent no. 109778259, China. A kind of antimony electroplating solution and preparation method thereof. Publ. 2020.
- 35.** Куликова Д.И. Особенности электроосаждения сурьмы из водных растворов // Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23. N 12. С. 9–11. EDN: ONQOQH.
- 36.** Bhat T.R., Iyer R.K. Studies on EDTA complexes: V. Antimony(III) and bismuth(III) EDTA system // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1965. Vol. 335, no. 5–6. P. 331–336. DOI: 10.1002/zaac.19653350513.
- 37.** Wang E., Chang J. Polarographic study of antimony(III) complex with ethylenediaminetetra-acetic acid // Acta Chimica Sinica. 1965. Vol. 31, no. 1. P. 18–28.
- 38.** Anderegg G., Malik S. Komplexe XVIII. Die komplexe des dreiwertigen antimons mit polyaminocarboxylaten // Helvetica Chimica Acta. 1970. Vol. 53, no. 3. P. 564–569. DOI: 10.1002/hlca.19700530313.
- 39.** Özer U.Y., Bogucki R.F. Equilibrium studies of antimony(III) chelates in aqueous solution // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1971. Vol. 33, no. 12. P. 4143–4153. DOI: 10.1016/0022-1902(71)80514-6.
- 40.** Anderegg G. Critical survey of stability constants of EDTA complexes. Oxford – New York – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt: Pergamon Press, 1977. 42 p.
- 41.** Wang E. Polarographic electrode process of antimony(III) complexes with complexones // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 1982. Vol. 47, no. 12. P. 3243–3251. DOI: 10.1135/cccc19823243.
- 42.** Filella M., May P.M. Critical appraisal of available thermodynamic data for the complexation of antimony(III) and antimony(V) by low molecular mass organic ligands // Journal of Environmental Monitoring. 2005. Vol. 7, no. 12. P. 1226–1237. DOI: 10.1039/B511453E.
- 43.** Kolbe F., Mattusch J., Wennrich R., Weiss H., Sorkau E., Lorenz W., et al. Analytical investigations of antimony-EDTA complexes and their use in speciation analysis // Fresenius Environmental Bulletin. 2012. Vol. 21, no. 11c. P. 3453–3458.
- 44.** Kita I., Uehiro T., Iwamoto T., Ouchi A., Yoshino Y. Molecular structure of ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetato complex of antimony(III): $\text{HSb}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Chemistry Letters. 1976. Vol. 5, no. 4. P. 333–334. DOI: 10.1246/cl.1976.333.
- 45.** Shimoi M., Orita Y., Uehiro T., Kita I., Iwamoto T., Ouchi A., et al. The structure of (Hydrogen ethylenediaminetetraacetato)antimony(III) dihydrate $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1980. Vol. 53, no. 11. P. 3189–3194. DOI: 10.1246/bcsj.53.3189.
- 46.** Мистрюков В.Э., Сергеев А.В., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Синтез и кристаллическая структура $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{Sb}(\text{ЭДАТА})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Координационная химия. 1987. Т. 13. N 8. С. 1129–1131.
- 47.** Xie Z., Hu S. Crystal structure of sodium ethylenediaminetetraacetatoantimony(III) trihydrate $\text{Na}[\text{Sb}(\text{EDTA})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Chinese Journal of Structural Chemistry. 1991. Vol. 10, no. 2. P. 129–131.
- 48.** Marrot B., Brouca-Cabarrecq C., Mosset A. $\text{LiSb}(\text{edta})$ (H_2O): a convenient precursor to LiSbS_2 and LiSbO_3 // Journal of Materials Chemistry. 1996. Vol. 6, no. 5. P. 789–793. DOI: 10.1039/JM9960600789.
- 49.** Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Кайдалова Т.А. Этилендиаминтетраацетатные комплексные соединения сурьмы(III) с одно- и двухзарядными катионами // Координационная химия. 1998. Т. 24. N 6. С. 424–430.
- 50.** Marrot B., Brouca-Cabarrecq C., Mosset A. $[\text{CaSb}_2(\text{EDTA})_2(\text{H}_2\text{O})_8]_n$: synthesis, crystal structure, and thermal behavior // Journal of Chemical Crystallography. 1998. Vol. 28. P. 447–452. DOI: 10.1023/A:1021716605217.
- 51.** Fun H.K., Raj S.S.S., Razak I.A., Ilyukhin A.B., Davidovich R.L., Huang J.W., et al. Aminoguanidinium (ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetato)antimonite(III) monohydrate // Acta Crystallographica Section C. 1999. Vol. 55. P. 905–907. DOI: 10.1107/S0108270199002310.
- 52.** Ilyukhin A.B., Davidovich R.L. Effect of a cation on stereochemical activity of lone electron pair in structures of ethylenediaminetetraacetatoantimonates(III), $\text{Cat}[\text{Sb}(\text{EDTA})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Cat}^+ = \text{Cs}, \text{NMe}_4, 1/2[\text{H}_2\text{en}], \text{NH}_4, \text{Ti}, \text{K}, 1/2\text{Mn}, 1/2\text{Cd}, \text{or } \text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$] // Crystallography Reports. 1999. Vol. 44, no. 2. P. 204–213.
- 53.** Ilyukhin A.B., Poznyak A.L. Stereochemical activity of a lone electron pair in antimony(III) and bismuth(III) chelates: crystal structures of $\text{Ca}[\text{Sb}(\text{Edta})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}[\{\text{Bi}(\text{Edta})\}_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Crystallography Reports. 2000. Vol. 45, no. 1. P. 56–63. DOI: 10.1134/1.171137.
- 54.** Давидович Р.Л. Комплексоны сурьмы(III) и висмута(III). Владивосток: Дальнаука, 2003. 192 с.
- 55.** Hu S., Chen M. Study on the secondary bonding and coordination polyhedra in crystal of antimony(III) complexonate family // Acta Physico-Chimica Sinica. 2005. Vol. 21, no. 6. P. 646–652. DOI: 10.3866/PKU.WHXB20050614.
- 56.** Shen J., Jiang Q.-Y., Zhong G.-Q., Jia Y.-Q., Yu K.-B. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of a novel 3D heterometallic $\text{Sb}(\text{III})$ - $\text{Pr}(\text{III})$ complex $[\text{Sb}_2-\mu_4-(\text{EDTA})_2\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Acta Chimica Sinica. 2007. Vol. 65, no. 16. P. 1588–1592.
- 57.** Zhong G.-Q., Shen J., Jiang Q.-Y., Jia Y.-Q., Chen M.-J., Zhang Z.-P. Synthesis, characterization and thermal decomposition of Sb^{III} - M - Sb^{III} type trinuclear complexes of ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate (M : $\text{Co}(\text{II})$, $\text{La}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Dy}(\text{III})$) // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008. Vol. 92. P. 607–616. DOI: 10.1007/s10973-007-8579-5.
- 58.** Zhong G., Shen J., Jiang Q., Yu K. Synthesis and structural determination of a novel heterometallic complex $[\text{Sb}_2(\text{EDTA})_2-\mu_4-\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5,15\text{H}_2\text{O}$ // Chinese Journal of Chemistry. 2011. Vol. 29, no. 12. P. 2650–2654. DOI: 10.1002/cjoc.201100394.
- 59.** Shen J., Jin B., Jiang Q., Zhong G., Hu Y., Huo J. Synthesis, characterization, and magnetic properties of heterometallic trinuclear complex with $\text{Sb}(\text{III})$ and $\text{Ho}(\text{III})$ // Inorganica Chimica Acta. 2012. Vol. 385. P. 158–163. DOI: 10.1016/j.ica.2012.01.045.
- 60.** Shen J., Jin B., Jiang Q.-Y., Zhong G.-Q., Hu Y.-M., Huo J.-C. Edta-linked 5p-4f trinuclear heterometallic complex: syntheses, X-ray structure and luminescent properties // Journal of Coordination Chemistry. 2012. Vol. 65, no. 17. P. 3040–3049. DOI: 10.1080/00958972.2012.709628.
- 61.** Wu Z.-X., Zhong G.-Q. Synthesis and characterization of the trinuclear heterometallic complex

[Sb₂(edta)₂Gd(H₂O)₄]NO₃•3H₂O // *Journal of Synthetic Crystals*. 2013. Vol. 42, no. 8. P. 1707–1711.

62. Shen J., Jin B., Jiang Q.-Y., Zhong G.-Q., Hu Y.-M., Huo J.-C. Synthesis, structures, luminescent and magnetic properties of heterometallic 5p-4f compounds with ethylenediaminetetraacetate // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2013. Vol. 639, no. 1. P. 89–95. DOI: 10.1002/zaac.201200401.

63. Li D., Zhong G.-Q. Synthesis and crystal structure of the bioinorganic complex [Sb(Hedta)]•2H₂O // *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2014. P. 461605. DOI: 10.1155/2014/461605.

64. Liu T., Yang R.-G., Zhong G.-Q. Synthesis, structural characterization, and antibacterial activity of novel erbium(III) complex containing antimony // *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2018. P. 4313197. DOI: 10.1155/2018/4313197.

65. Березин Н.Б., Гудин Н.В., Филиппова А.Г., Чевела В.В., Межевич Ж.В., Яхьяев Э.Д. [и др.]. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений: монография. Казань: Изд-во КГТУ, 2006. 276 с.

66. Березин Н.Б., Березина Т.Н. Общие закономерности катодного восстановления комплексов металлов и их анодного формирования // *Бутлеровские сообщения*. 2009. Т. 17. N 6. С. 1–12. EDN: NCZXAB.

67. Гудин Н.В. Роль структурных факторов при электроосаждении металлов из растворов их комплексов // *Вестник Технологического университета*. 2016. Т. 19. N 9. С. 10–18. EDN: VVVKLP.

68. Qi Y., Liu X., Wang W. Electrochemical reduction of Bi(III)/Sb(III)/Te(IV) with EDTA and tartaric acid in sulfuric acid solution // *Journal of the Electrochemical Society*. 2019. Vol. 166. P. D719. DOI: 10.1149/2.0641914jes.

69. Senda A., Takano Y., Nakagawa T. Formation of antimony film by electroless plating // *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*. 1992. Vol. 43, no. 6. P. 589–594. DOI: 10.4139/sfj.43.589.

70. Periferakis A., Caruntu A., Periferakis A.-T., Scheau A.-E., Badarau I.A., Caruntu C., et al. Availability, toxicology and medical significance of antimony // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022. Vol. 19, no. 8. P. 4669. DOI: 10.3390/ijerph19084669.

REFERENCES

1. Bartl D., Mudrokh O. *Chemical and electrochemical processing of metals*. Moscow: Mashgiz; 1961, 712 p. (In Russian).

2. Korovin N.V. *New coatings and electrolytes in galvanotechnics*. Moscow: Metallurgizdat; 1962, 135 p. (In Russian).

3. Solovyeva Z.A., Solodkova L.N. Electrodeposition of antimony and its alloys. In: *Itogi nauki i tekhniki. Elektrokhiimiya = Results of science and technology. Electrochemistry*. Moscow: All-Union Institute of Scientific and Technical Information; 1972, vol. 8, p. 215–271. (In Russian).

4. Bryngelsson H., Eskhult J., Edström K., Nyholm L. Electrodeposition and electrochemical characterization of thick and thin coatings of Sb and Sb/Sb₂O₃ particles for Li-ion battery anodes. *Electrochimica Acta*. 2007;53(3):1062–1073. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.02.009.

5. Howard J.S., Adams Jr. E., Grover T.E., Carpenter N. *Improvement in electroplating with antimony*. Patent USA, no. 100038; 1870.

6. Betts A.G. *Process of electrodepositing of antimony*. Patent USA, no. 792307; 1905.

7. Marino Q., Bowen C. *An electrolytic process for coating iron or steel with lead or antimony or an alloy of lead and antimony*. Patent GB, no. 130302; 1919.

8. Ghosh J.C., Kappana A.N. Electrodeposition of antimony. *The Journal of Physical Chemistry*. 1924;28(2):149–160. DOI: 10.1021/j150236a005.

9. Bloom M.C. *Improvements in or relating to the electrodeposition of antimony*. Patent GB, no. 559164; 1942.

10. Bloom M.C. *Electrodeposition of antimony*. Patent USA, no. 2389131; 1945.

11. Chester A.E. *Method of electroplating*. Patent USA, no. 2515192; 1950.

12. Little J.D. *Electrodeposition of antimony*. Patent USA, no. 2683114; 1954.

13. Karash W.P. *Electrodeposition of antimony*. Patent USA, no. 2711010; 1955.

14. Burnside D.G. *Antimony plating*. Patent USA, no. 2715096; 1955.

15. Du Rose A.H. *Electrodeposition of antimony*. Patent USA, no. 2721836; 1955.

16. Smart C.F. *Improvements in or relating to the electrodeposition of lead and antimony and alloys thereof*. Patent GB, no. 737713; 1955.

17. Smart C.F. *Electrodeposition of antimony and antimony alloys*. Patent USA, no. 2750333; 1956.

18. Ehrhardt R.A. *Electrodeposition with antimony*. Patent USA, no. 2753299; 1956.

19. Smart C.F. *Antimony plating bath*. Patent USA, no. 2779725; 1957.

20. Du Rose A.H. *Alkaline antimony plating*. Patent USA, no. 2801959; 1957.

21. Du Rose A.H. *Heterocyclic nitrogen compound containing antimony plating solutions and process*. Patent USA, no. 2813065; 1957.

22. Smart C.F. *Antimony plating bath*. Patent USA, no. 2817629; 1957.

23. Breining E.R., Nixon F., Vincent W.R. *Antimony plating bath and process*. Patent USA, no. 2823176; 1958.

24. Schaer G.R. *Antimony plating process*. Patent USA, no. 2918414; 1959.

25. Schaer G.R. *Antimony plating process*. Patent USA, no. 2918415; 1959.

26. Gevorkyan V.M. *Method of antimony electrodeposition on metals*. Author's certificate no. 142489, USSR; 1961. (In Russian).

27. Shibleva T.G., Povetkin V.V., Zakharov M.S. Structure and properties of antimony electrodeposited from solutions containing trilon B. *Zashchita metallov*. 1985;6:974–976. (In Russian).

28. Sadana Y.N., Singh J.P., Kumar R. Electrodeposition of antimony and antimony alloys – a review. *Surface Technology*. 1985;24(4):319–353. DOI: 10.1016/0376-4583(85)90053-6.

29. Abd El Rehim S.S., Awad A., El Sayed A. Electroplating of antimony and antimony-tin alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1987;17:156–164. DOI: 10.1007/BF01009142.

30. Shibleva T.G., Povetkin V.V., Zakharov M.S. *Electrolyte for antimony deposition*. Author's certificate no. 1220387, USSR; 1996. (In Russian).

31. Shibleva T.G., Povetkin V.V. Electrodeposition

of antimony from trilonate solutions. *ChemChemTech*. 2001;44(6):127-129. (In Russian).

32. Aoun C.M. *Electroplating solution for plating antimony and antimony alloy coatings*. Patent USA, no. 6409906; 2002.

33. Ro B., Arai T., Yamamoto T. *Electroplating bath of antimony or its alloys*. Patent JP, no. 5142571; 2013.

34. A kind of antimony electroplating solution and preparation method thereof. Patent no. 109778259, CN; 2020.

35. Kulikova D.I. Specific features of electric deposition of antimony from aqueous solutions. *Herald of Technological University*. 2020;23(12):9-11. (In Russian). EDN: ONQOQH.

36. Bhat T.R., Iyer R.K. Studies on EDTA complexes: V. Antimony(III) and bismuth(III) EDTA system. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1965;335(5-6):331-336. DOI: 10.1002/zaac.19653350513.

37. Wang E., Chang J. Polarographic study of antimony(III) complex with ethylenediaminetetra-acetic acid. *Acta Chimica Sinica*. 1965;31(1):18-28.

38. Anderegg G., Malik S. Complexone XVIII. The complexes of trivalent antimony with polyaminocarboxylates. *Helvetica Chimica Acta*. 1970;53(3):564-569. (In German). DOI: 10.1002/hlca.19700530313.

39. Özer U.Y., Bogucki R.F. Equilibrium studies of antimony(III) chelates in aqueous solution. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1971;33(12):4143-4153. DOI: 10.1016/0022-1902(71)80514-6.

40. Anderegg G. *Critical survey of stability constants of EDTA complexes*. Oxford – New York – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt: Pergamon Press; 1977, 42 p.

41. Wang E. Polarographic electrode process of antimony(III) complexes with complexones. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 1982;47(12):3243-3251. DOI: 10.1135/cccc19823243.

42. Filella M., May P.M. Critical appraisal of available thermodynamic data for the complexation of antimony(III) and antimony(V) by low molecular mass organic ligands. *Journal of Environmental Monitoring*. 2005;7(12):1226-1237. DOI: 10.1039/B511453E.

43. Kolbe F., Mattusch J., Wennrich R., Weiss H., Sorkau E., Lorenz W., et al. Analytical investigations of antimony-EDTA complexes and their use in speciation analysis. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2012;21(11c):3453-3458.

44. Kita I., Uehiro T., Iwamoto T., Ouchi A., Yoshino Y. Molecular structure of ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetato complex of antimony(III): $\text{HSb}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Chemistry Letters*. 1976;5(4):333-334. DOI: 10.1246/cl.1976.333.

45. Shimoi M., Orita Y., Uehiro T., Kita I., Iwamoto T., Ouchi A., et al. The structure of (Hydrogen ethylenediaminetetraacetato)antimony(III) dihydrate $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1980;53(11):3189-3194. DOI: 10.1246/bcsj.53.3189.

46. Mistryukov V.E., Sergeev A.V., Mikhailov Yu.N., Shchelokov R.N. Synthesis and crystal structure of $(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{Sb}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Koordinatsionnaya khimiya*. 1987;13(8):1129-1131. (In Russian).

47. Xie Z., Hu S. Crystal structure of sodium ethylenediaminetetraacetatoantimony(III) trihydrate $\text{Na}[\text{Sb}(\text{EDTA})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Chinese Journal of Structural Chemistry*. 1991;10(2):129-131.

48. Marrot B., Brouca-Cabarrecq C., Mosset A. $\text{LiSb}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})$: a convenient precursor to LiSbS_2 and LiSbO_3 . *Journal of Materials Chemistry*. 1996;6(5):789-793. DOI: 10.1039/JM9960600789.

49. Davidovich R.L., Logvinova V.B., Kaydalova T.A. Antimony(III) ethylenediaminetetraacetate complex compounds with mono and double charged cations. *Koordinatsionnaya khimiya*. 1998;24(6):424-430. (In Russian).

50. Marrot B., Brouca-Cabarrecq C., Mosset A. $[\text{CaSb}_2(\text{EDTA})_2(\text{H}_2\text{O})_8]_n$: synthesis, crystal structure, and thermal behavior. *Journal of Chemical Crystallography*. 1998;28:447-452. DOI: 10.1023/A:1021716605217.

51. Fun H.K., Raj S.S.S., Razak I.A., Ilyukhin A.B., Davidovich R.L., Huang J.W., et al. Aminoguanidinium (ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetato)antimonite(III) monohydrate. *Acta Crystallographica Section C*. 1999;55:905-907. DOI: 10.1107/S0108270199002310.

52. Ilyukhin A.B., Davidovich R.L. Effect of a cation on stereochemical activity of lone electron pair in structures of ethylenediaminetetraacetatoantimonates(III), $\text{Cat}[\text{Sb}(\text{EDTA})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Cat}^+ = \text{Cs}, \text{NMe}_4, 1/2[\text{H}_2\text{en}], \text{NH}_4, \text{Ti}, \text{K}, 1/2\text{Mn}, 1/2\text{Cd}, \text{or } \text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$]. *Crystallography Reports*. 1999;44(2):204-213.

53. Ilyukhin A.B., Poznyak A.L. Stereochemical activity of a lone electron pair in antimony(III) and bismuth(III) chelates: crystal structures of $\text{Ca}[\text{Sb}(\text{Edta})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}[\text{Bi}(\text{Edta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Crystallography Reports*. 2000;45(1):56-63. DOI: 10.1134/1.171137.

54. Davidovich R.L. *Complexonates of antimony(III) and bismuth(III)*. Vladivostok: Dalnauka; 2003, 192 p. (In Russian).

55. Hu S., Chen M. Study on the secondary bonding and coordination polyhedra in crystal of antimony(III) complexonate family. *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2005;21(6):646-652. DOI: 10.3866/PKU.WHXB20050614.

56. Shen J., Jiang Q.-Y., Zhong G.-Q., Jia Y.-Q., Yu K.-B. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of a novel 3D heterometallic $\text{Sb}(\text{III})$ - $\text{Pr}(\text{III})$ complex $[\text{Sb}_2\text{-}\mu_4(\text{EDTA})_2\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Acta Chimica Sinica*. 2007;65(16):1588-1592.

57. Zhong G.Q., Shen J., Jiang Q.Y., Jia Y.Q., Chen M.J., Zhang Z.P. Synthesis, characterization and thermal decomposition of Sb^{III} - M - Sb^{III} type trinuclear complexes of ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate (M : $\text{Co}(\text{II})$, $\text{La}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Dy}(\text{III})$). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008;92:607-616. DOI: 10.1007/s10973-007-8579-5.

58. Zhong G., Shen J., Jiang Q., Yu K. Synthesis and structural determination of a novel heterometallic complex $[\text{Sb}_2(\text{EDTA})_2\text{-}\mu_4\text{-Co}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5,15\text{H}_2\text{O}$. *Chinese Journal of Chemistry*. 2011;29(12):2650-2654. DOI: 10.1002/cjoc.201100394.

59. Shen J., Jin B., Jiang Q., Zhong G., Hu Y., Huo J. Synthesis, characterization, and magnetic properties of heterometallic trinuclear complex with $\text{Sb}(\text{III})$ and $\text{Ho}(\text{III})$. *Inorganica Chimica Acta*. 2012;385:158-163. DOI: 10.1016/j.ica.2012.01.045.

60. Shen J., Jin B., Jiang Q.-Y., Zhong G.-Q., Hu Y.-M., Huo J.-C. Edta-linked 5p-4f trinuclear heterometallic complex: syntheses, X-ray structure and luminescent properties. *Journal of Coordination Chemistry*. 2012;65(17):3040-3049. DOI: 10.1080/00958972.2012.709628.

61. Wu Z.-X., Zhong G.-Q. Synthesis and characterization of the trinuclear heterometallic complex $[\text{Sb}_2(\text{edta})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Synthetic Crystals*. 2013;42(8):1707-1711.

62. Shen J., Jin B., Jiang Q.-Y., Zhong G.-Q., Hu Y.-M., Huo J.-C. Synthesis, structures, luminescent and magnetic

properties of heterometallic 5p-4f compounds with ethylenediaminetetraacetate. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2013;639(1):89-95. DOI: 10.1002/zaac.201200401.

63. Li D., Zhong G.-Q. Synthesis and crystal structure of the bioinorganic complex [Sb(Hedta)]•2H₂O. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2014:461605. DOI: 10.1155/2014/461605.

64. Liu T., Yang R.-G., Zhong G.-Q. Synthesis, structural characterization, and antibacterial activity of novel erbium(III) complex containing antimony. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2018:4313197. DOI: 10.1155/2018/4313197.

65. Berezin N.B., Gudín N.V., Filippova A.G., Chevela V.V., Mezhevich Zh.V., Yakhyayev E.D., et al. *Electrodeposition of metals and alloys from aqueous solutions of complex compounds*. Kazan: Kazan State Technological University; 2006, 276 p. (In Russian).

66. Berezin N.B., Berezina T.N. General regularities of cathode recovery of metal complexes and their anodic

formation. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2009;17(6):1-12. (In Russian). EDN: NCZXAB.

67. Gudín N.V. Role of structural factors in the deposition of metals from solutions of complexes. *Herald of Technological University*. 2016:19(9):10-18. (In Russian). EDN: VVVKLP.

68. Qi Y., Liu X., Wang W. Electrochemical reduction of Bi(III)/Sb(III)/Te(IV) with EDTA and tartaric acid in sulfuric acid solution. *Journal of the Electrochemical Society*. 2019;166:D719. DOI: 10.1149/2.0641914jes.

69. Senda A., Takano Y., Nakagawa T. Formation of antimony film by electroless plating. *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*. 1992;43(6):589-594. (In Japanese). DOI: 10.4139/sfj.43.589.

70. Periferakis A., Caruntu A., Periferakis A.-T., Scheau A.-E., Badarau I.A., Caruntu C., et al. Availability, toxicology and medical significance of antimony. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022;19(8):4669. DOI: 10.3390/ijerph19084669.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Афонин Евгений Геннадиевич,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Калужский научно-исследовательский
институт телемеханических устройств,
248000, г. Калуга, ул. Карла Маркса, 4,
Российская Федерация,
afonineg.chem@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0005-5457-8646>

Вклад автора

Автор выполнил исследовательскую работу,
на основании полученных результатов
провел обобщение, подготовил рукопись
к печати.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта
интересов.

Автор прочел и одобрил окончательный
вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 01.09.2024.
Одобрена после рецензирования 18.09.2025.
Принята к публикации 19.09.2025.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Evgeniy G. Afonin,
Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
Kaluga Research Institute
of Telemechanical Devices,
4, Karl Marx St., Kaluga, 248000,
Russian Federation,
afonineg.chem@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0005-5457-8646>

Contribution of the author

The author performed the research, made
a generalization on the basis of the results
obtained and prepared the manuscript
for publication.

Conflict of interest

The author declares no conflict of interests
regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved
by the author.

Information about the article

The article was submitted 01.09.2024.
Approved after reviewing 18.09.2025.
Accepted for publication 19.09.2025.