

УДК 541.132 : 546.3 — 19

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СПЛАВОВ

Б. И. Скирстымонская

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение. Физико-химические свойства и применение электролитических сплавов	477
II. Строение электролитических сплавов	478
III. Термодинамические условия совместного электроосаждения металлов	480
IV. Электрохимические условия совместного электроосаждения металлов	483
V. Методика исследования и закономерности совместного разряда ионов металлов и водорода	486
VI. Явления деполяризации и сверхполяризации компонентов сплава	492

I. ВВЕДЕНИЕ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Развитие современной техники предъявляет повышенные требования к физико-химическим свойствам металлических поверхностей. В ряде случаев они должны обладать определенными (антикоррозионными, магнитными, высокими диэлектрическими и др.) свойствами, а в некоторых случаях даже комплексом их. Получение поверхностей с заданными свойствами может быть осуществлено при выделении сплавов из двух или более металлов.

В последние годы значительный интерес приобрело электролитическое получение сплавов в условиях совместного разряда ионов*. Полученные таким путем сплавы находят широкое и разнообразное применение в технике. Так, например, цинк-кадмиеевые сплавы¹ отличаются высокой коррозионной устойчивостью в условиях тропического климата, свинцово-оловянные — в морской воде, сплавы на основе хрома обладают повышенной жаропрочностью и высокой стойкостью к окислению²⁻⁴, кобальто-никелевые — повышенной химической устойчивостью и твердостью, серебряно-кадмиеевые — высоким и не меняющимся во времени коэффициентом отражения света, сплавы свинца с медью или серебром — высокими антифрикционными свойствами. Наконец, одно из давно известных покрытий — латунь приобрела в последнее время широкое применение для предварительного покрытия стали перед никелированием или хромированием, а также в производстве амортизаторов в качестве промежуточного слоя при гуммировании стальных изделий⁵.

Кроме того, в условиях совместного осаждения металлов становится возможным выделение в сплав и таких металлов, которые получить в чистом виде из водных растворов не удается. Возможно также выделение сплавов на основе тугоплавких металлов, например, вольфра-

* Получение сплавов путем электроосаждения одного металла на чужеродном катоде с последующей термической его обработкой не нашло широкого распространения.

ма⁶⁻¹⁷, молибдена¹⁸⁻²⁵, рения^{26, 27}. Такие покрытия из жаростойких сплавов имеют ряд конструктивных и экономических преимуществ.

Перечисленные выше свойства электролитических сплавов, а также мелкокристаллическая структура, плотность, повышенная твердость и другие свойства обусловили все более широкое использование их в промышленности. В настоящее время практическое применение получил электролитический способ нанесения покрытий сплавами на основе меди^{5, 28-33}, свинца³⁴⁻⁴², никеля⁴³⁻⁴⁷, олова⁴⁸⁻⁶⁴ и других металлов. Разработаны также способы электроосаждения сплавов трех или четырех металлов^{14, 65-76}.

Значительно возросло также и число опубликованных в последние годы работ по электроосаждению сплавов. Однако большинство из них посвящено прикладным задачам по разработке рецептуры и технологических условий получения того или иного сплава. Лишь в сравнительно небольшом числе работ рассматриваются вопросы строения сплавов, условия их электроосаждения и кинетика электродных процессов при совместном выделении металлов.

Как известно, изучение процесса электроосаждения одного металла связано с решением большого числа отдельных вопросов. Сложность процессов образования и роста металлических кристаллов в результате разряда ионов определяет и разнообразие методов их исследования.

При переходе к электроосаждению сплавов, в результате совместного разряда двух или более видов ионов, появляются дополнительные трудности, связанные как с изменением активности восстановляющихся ионов в прикатодном слое, так и изменением природы и состояния поверхности катода. Поэтому для выяснения условий получения сплавов, наряду с исследованием кинетики электродных реакций, необходимо изучение свойств электролитических осадков.

II. СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Осадки сплавов, образующиеся при совместном выделении металлов на катоде, значительно отличаются по своим свойствам от сплавов, полученных термическим путем. Электролитические сплавы обладают повышенной твердостью, неоднородностью и мелкокристалличностью. Поэтому существенный интерес представляет исследование структуры электролитических сплавов и выяснение вопроса о том, в какой мере состав фаз в них соответствует диаграмме равновесия. Весьма важно также установление зависимости между условиями электрокристаллизации сплавов и их свойствами.

Исследования строения сплавов обычно производят при помощи рентгенографического анализа^{38, 57, 77-85}. В ряде случаев была обнаружена идентичность в строении сплавов, полученных электролитическим и термическим способами^{28, 86-92}.

Наряду с этим в литературе имеются указания на способность электролитических сплавов образовывать пересыщенные твердые растворы. Так, в сплавах, компоненты которых при низких температурах взаимно нерастворимы (например Cu—Pb⁸¹, Ag—Pb³⁸) и в ряде других сплавов (Pb—Sn⁵⁷, Cu—Sn⁸⁰, Ag—Tl⁹¹, Ag—Bi⁹²) было обнаружено повышенное содержание одного из компонентов. Напротив, сплав, относящийся к системам эвтектического типа (Cd—Zn), состоял из смеси кристаллов каждого компонента⁹³.

Значительные различия в структуре одних и тех же сплавов были обнаружены при получении их в разных условиях. Так, в зависимости от условий осаждения, сплав Cd—Ag содержал в одних случаях^{87, 89} твердые растворы, а в других⁹⁴ — три фазы (α , β и γ), состав которых отличался от соответствующих фаз в литых сплавах. Таким образом,

в ряде случаев электролитические сплавы заметно отличаются по своим физико-механическим свойствам от литых сплавов и характеризуются искажениями кристаллических решеток. Фазовое строение таких сплавов зависит от условий их электроосаждения.

В результате исследования структур большого числа сплавов Рауб⁸² пришел к выводу, что при электрохимической кристаллизации сплавов образование твердых растворов возможно лишь, когда совместное выделение металлов происходит уже при самых низких плотностях тока. В этом случае структура электролитических сплавов не отличается от структуры соответствующих по составу литых сплавов. Если же разряд ионов одного из компонентов наступает лишь по достижении определенной плотности тока, то сплав представляет смесь компонентов.

При исследовании рентгенографическим методом не всегда удается определить строение электролитических сплавов с достаточной полнотой. В некоторых случаях рентгенограммы содержат размытые линии, и удается определить лишь часть фаз, имеющихся в сплавах. Вследствие этого возникла необходимость применения, наряду с рентгенографическим, и других методов, позволяющих косвенным путем определить строение сплавов. Совокупность данных рентгенографических и термографических исследований, плотности, магнитных свойств и сверхпроводимости при низких температурах дают возможность определить фазовое строение электролитических сплавов⁹⁵⁻⁹⁹. Использование перечисленных выше методов позволило, например, установить наличие в электролитических осадках сплава Си — Ви, выделенных при различных значениях потенциала, смеси кристаллов меди и висмута (в соответствии с диаграммой состояния), фазу пересыщенного твердого раствора и метастабильную фазу типа химического соединения¹⁰⁰.

Механизм образования сплавов и зависимость фазового строения от электрохимических условий выделения рассмотрели Горбунова и Полукаров¹⁰¹ для систем, характеризующихся различным взаимодействием компонентов. Такой путь исследования природы явлений, определяющих зависимость фазового строения сплавов от электрохимических условий их катодного выделения представляется весьма перспективным.

Для решения вопроса о механизме образования сплава на катоде были привлечены представления об образовании и росте новой фазы.

Как известно¹⁰²⁻¹⁰⁵, для образования зародышей новой фазы на чужеродном металле необходима затрата добавочной энергии, которая в условиях электролиза выражается в повышении потенциала в первый момент после включения тока.

В условиях катодного осаждения сплава образование пересыщенных твердых растворов, очевидно, будет определяться в значительной мере трудностью образования новой фазы более электроотрицательного в данном растворе металла. При этом авторы¹⁰¹ различают два возможных случая: 1) потенциал устойчивого выделения положительнее потенциала, необходимого для образования зародыша фазы более электроотрицательного металла, но превышает величину его равновесного потенциала; 2) потенциал устойчивого выделения металла превышает потенциал образования зародыша. В первом случае возможно образование однородной системы — твердого раствора (пересыщенного). Во втором же — осадок на катоде будет состоять из смеси компонентов, т. е. возможно образование двухфазных систем. Внедрение второго компонента в решетку более положительного металла при значительных различиях в радиусах их атомов может привести к искажениям решетки, что, в свою очередь, обусловит затрату дополнительной энергии.

С ростом перенапряжения катода изменяется и энергетическое состояние восстановленных атомов более электроположительного метал-

ла, что обуславливает рост растворимости в нем второго компонента и образование фазы пересыщенного твердого раствора. Таким образом, при электроосаждении сплавов величина перенапряжения катода оказывает существенное влияние на фазовое строение осадка. Поэтому в условиях совместного электроосаждения металлов на катоде могут образовываться сплавы, содержащие все возможные фазы, независимо от типа диаграммы равновесия. Выделение компонентов сплава при высоком перенапряжении может привести к образованию на катоде фаз, не наблюдающихся в обычных равновесных системах.

Возникновение метастабильных фаз представляет, в частности, практический интерес для получения магнитно-жестких материалов с высокой коэрцитивной силой. Появление этих свойств в сплавах определяется размерами и формой кристаллов ферромагнитной фазы и внутренними напряжениями на границе фаз твердого раствора и химического соединения. К таким сплавам могут быть отнесены электролитические сплавы $\text{Co}-\text{Ni}^{106-109}$ и $\text{Co}-\text{W}^{100}$, применяемые для покрытий в запоминающих устройствах вычислительных машин и звукозаписывающей аппаратуре.

Но предел растворимости компонентов определяется не только величиной перенапряжения катода. Он может зависеть также от кинетики процесса выделения и поэтому определяется и другими условиями электролиза.

Вопрос о фазовом строении электролитических сплавов и зависимости его от электрохимических условий выделения представляет значительный интерес для практики и теории электроосаждения сплавов, но более подробное рассмотрение его выходит за рамки настоящего обзора.

III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Возможность совместного электроосаждения металлов с образованием сплава на катоде обусловлена наличием определенных термодинамических и электрохимических условий.

Как известно, процесс совместного выделения на катоде двух металлов (M_1 и M_2) может быть осуществлен при достижении равенства их потенциалов выделения. Величину каждого потенциала (φ) можно представить как сумму двух слагаемых: обратимой или равновесной части (φ_p) и поляризации (η), характеризующей необратимые затраты энергии для поддержания определенной скорости процесса:

$$\varphi = \varphi_p - \eta. \quad (1)$$

Величина равновесного потенциала данного металла зависит как от активности разряжающихся ионов ($a_m + n$), так и от активности металла на электроде (a_m), т. е.

$$\varphi_p = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_m + n}{a_m}, \quad (2)$$

где φ_0 — стандартный электродный потенциал металла.

В случае выделения чистого металла на одноименном катоде, где активность металла принимается равной единице ($a = 1$), уравнение (2) принимает вид

$$\varphi_p = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{m+n}. \quad (3)$$

Если же выделение металла сопровождается образованием сплава на катоде, то активность его в сплаве уменьшается. Тогда в соответствии

с уравнением (2), в этих условиях следует ожидать более положительного значения равновесного потенциала металла, чем при выделении его на одноименном катоде. Такое смещение равновесного потенциала в сторону более положительных значений за счет изменения энергетического состояния металла в сплаве является деполяризацией ($\Delta\varphi$). Величина ее может быть вычислена из известного термодинамического выражения:

$$\Delta\varphi = -\frac{\Delta\bar{Z}}{nF}, \quad (4)$$

где $\Delta\bar{Z}$ — парциальный изобарно-изотермический потенциал металла в сплаве, который непосредственно связан с изменением активности данного металла:

$$\Delta\bar{Z} = RT \ln a_m. \quad (5)$$

Совместное решение уравнений (4) и (5) дает выражение для величины деполяризации:

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{nF} \ln a_m. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что с уменьшением активности данного металла в сплаве следует ожидать увеличения деполяризации.

В общем случае активность металла в сплаве определяется не только составом, но и характером взаимодействия, происходящего между компонентами при образовании сплава¹¹⁰. Следовательно, сплавы с одинаковым количественным содержанием компонентов, но различным характером взаимодействия, могут обладать различной величиной деполяризации. При образовании на катоде жидких сплавов можно различить следующие случаи изменения величины деполяризации¹¹¹:

1. Идеальные растворы, характеризующиеся равенством между активностью металла и его атомной долей ($a=N$). В соответствии с выражением (6), величина деполяризации в этом случае, очевидно, составляет

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{nF} \ln N. \quad (7)$$

На рис. 1 кривая 1 представляет вычисленные значения для одновалентного металла при 600°.

2. Растворы, характеризующиеся значительным отрицательным отклонением от закона Рауля. Такие отклонения объясняются сильным взаимодействием компонентов с образованием в жидких сплавах структурных групп металлических соединений. При наличии соединений в сплавах величины активностей принимают значения, меньшие соответствующих значений атомных долей ($a_m < N_m$). В этом случае с уменьшением активности компонента в сплаве величина деполяризации будет возрастать и превысит соответствующие значения в идеальном растворе. Так, например, для системы K—Pb¹¹² зависимость деполяризации от состава выражается кривой 2 на рис. 1. Наиболее прочным соединением в этой системе считается соединение K₂Pb с т. пл. 578°.

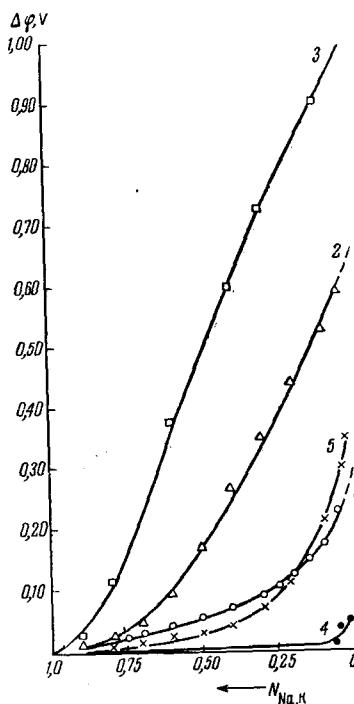


Рис. 1. Зависимость величины деполяризации от состава жидких сплавов. 1 — идеальный раствор; 2 — K—Pb; 3 — K—Bi; 4 — Na—Zn; 5 — Na—Cd

В системах, характеризующихся образованием еще более прочных соединений, наблюдается большее отклонение деполяризации от идеальных значений. Так, для системы $K - Bi^{113}$, образующей наиболее прочное соединение K_3Bi (т. пл. 671°), зависимость $\Delta\varphi$ от состава показана кривой 3 на рис. 1.

3. В растворах, характеризующихся положительным отклонением от закона Рауля, следует ожидать меньшего значения деполяризации, чем для идеальных растворов. Обычно положительные отклонения активности наблюдаются в сплавах, в которых смешение компонентов сопровождается поглощением тепла и вызывается существованием структурных групп чистых металлов. На рис. 1 кривая 4, характеризующая изменение деполяризации натрия в растворе $Na - Zn^{114}$, располагается ниже кривой для идеальных растворов.

4. Растворы, характеризующиеся положительно-отрицательными отклонениями от закона Рауля, обнаруживают сложную зависимость изменения деполяризации от состава.

Такие отклонения активности одного из компонентов наблюдаются при образовании в жидким растворе структурных групп ассиметрично построенных соединений¹¹⁵. Примерами могут служить растворы $K - Hg^{116}$ и $Na - Cd^{117}$. Для последнего зависимость $\Delta\varphi$ от состава представлена кривой 5 на рис. 1.

При совместном разряде ионов двух металлов возможно также образование на катоде сплава, компоненты которого взаимно нерастворимы и не образуют соединений. В этом случае, очевидно, активности каждого металла не изменяются и связанные с ними смещения потенциалов выделения каждого компонента не должны иметь места. Действительно, как было показано при совместном выделении свинца и меди¹¹⁸, взаимную растворимость которых в твердом состоянии можно считать равной нулю¹¹⁹, заметной деполяризации компонентов по сравнению с их раздельным выделением не происходит.

Для ряда сплавов определение величин деполяризации может быть осуществлено на основании экспериментальных данных, полученных при термодинамическом исследовании сплавов.

В литературе описаны методы определения парциального изобарно-изотермического потенциала компонентов сплава заданного состава^{110, 120}. Табличные данные содержат обычно интегральные значения изобарно-изотермического потенциала. Переход к парциальным величинам производится по одному из известных в литературе методов: дифференцированием интегральных величин или графическим путем¹²¹. Последний способ был подробно рассмотрен на схеме, соответствующей сплаву, компоненты которого образуют непрерывный ряд твердых растворов^{122, 123}. Абсолютные значения парциального изобарно-изотермического потенциала каждого компонента в сплаве могут значительно превышать соответствующие значения интегральных величин. С увеличением содержания данного компонента в сплаве абсолютная величина парциального изобарно-изотермического потенциала уменьшается, соответствующая же величина второго компонента при этом возрастает, достигая максимального значения при смешении атомов одного компонента с чистым вторым.

На рис. 2 построены по литературным данным¹²⁴ изменения парциального изобарно-изотермического потенциала твердого цинка и меди при растворении в твердых сплавах.

В сплавах, содержащих гомогенные и гетерогенные области, наблюдаются отклонения от плавного хода кривой. В этом случае зависимость выражается ломаной линией, характер которой представлен на рис. 3.

Здесь на участках гетерогенных фаз, содержащих два компонента в различных количественных соотношениях, величина $\Delta\bar{Z}$ сохраняется неизменной.

Таким образом, из рассмотрения термодинамических условий совместного электроосаждения металлов вытекает, что во всех случаях образования сплавов следует ожидать деполяризации каждого компонента за счет изменения его энергетического состояния. Величина ее определяется характером взаимодействия компонентов в сплаве и может отличаться от теоретического значения как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения.

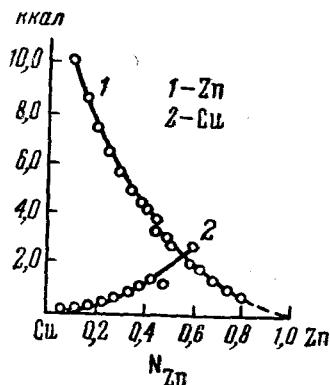


Рис. 2. Зависимость парциального изобарно-изотермического потенциала цинка (1) и меди (2) от состава сплава

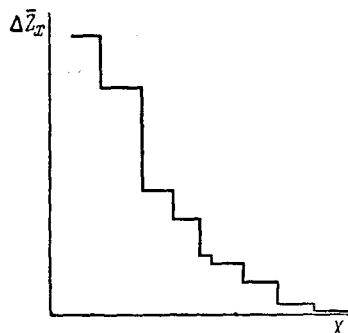


Рис. 3. Изменения изобарно-изотермического потенциала в сплаве, содержащем гетерогенные области

Следует, однако, учитывать, что определение величины смещения равновесного потенциала за счет изменения энергетического состояния металла в твердом сплаве осложняется рядом факторов. Определение величины деполяризации непосредственным путем может быть произведено лишь при выделении на катоде жидких сплавов, где условия их образования позволяют практически достигнуть равновесных условий.

IV. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Исследованием электрохимических процессов было установлено, что совместное выделение на катоде двух металлов возможно при условии равенства их потенциалов выделения, т. е.

$$\Phi_{p_1} - \eta_1 = \Phi_{p_2} - \eta_2. \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что равенство потенциалов выделения двух металлов может быть достигнуто изменением как величин равновесных потенциалов (Φ_p), так и поляризации.

Совместное решение уравнений (2) и (8) дает

$$\Phi_{0,1} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_m + n}{a_{m_1}} - \eta_1 = \Phi_{0,2} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a_m + n_2}{a_{m_2}} - \eta_2. \quad (9)$$

Таким образом, для совместного разряда двух видов ионов необходимы определенные соотношения активностей ионов в электролите, активностей металлов в сплаве и перенапряжений в условиях их совместного выделения.

Рассмотрим пути изменения каждого из этих факторов.

Одним из способов достижения равенства потенциалов выделения металлов является изменение активности их ионов в растворах простых

солей. Однако таким путем удается достигнуть лишь незначительного сдвига потенциала (десятикратное изменение активности одновалентных ионов при комнатной температуре вызывает смещение равновесного потенциала на 58 мВ и двувалентных на 29 мВ). Поэтому использовать такой способ можно лишь при совместном выделении металлов с близкими значениями стандартных потенциалов, как, например, $\text{Co} - \text{Ni}^{125}$, $\text{Sn} - \text{Pb}^{126}$.

Весьма эффективным способом изменения активности ионов может явиться связывание их в комплексные ионы. При этом происходит как изменение активности ионов в растворе, так и изменение кинетических условий их разряда $^{127-130}$, т. е. изменяется равновесная часть потенциала и величина поляризации. Поэтому при помощи комплексообразования возможно не только сближение потенциалов выделения металлов, но даже и изменение их взаиморасположения. Этот способ сближения потенциалов используется на практике для получения сплавов, компонентами которых являются металлы со значительно отличающимися стандартными потенциалами, как, например, $\text{Cu} - \text{Zn}^{29, 30, 33, 131-134}$, $\text{Cu} - \text{Sn}^{51, 52, 55, 56, 60, 135}$, $\text{Sn} - \text{Ni}^{44, 61, 63}$, $\text{Sn} - \text{Zn}^{53, 62, 65, 136, 137}$, $\text{Zn} - \text{Cd}^{138, 139}$, $\text{Zn} - \text{Ni}^{140}$, $\text{Cu} - \text{Ni}^{47, 141, 142}$, $\text{Ag} - \text{Au}^{143, 144}$, $\text{Cu} - \text{Au}^{145-147}$, $\text{Ag} - \text{Pb}^{37, 148}$ и другие.

Совместное выделение двух металлов может быть также осуществлено в условиях предельного тока более положительного металла.

Таким путем были получены сплавы $\text{Zn} - \text{Cd}^{139}$ и $\text{Cu} - \text{Pb}^{118}$ из растворов их простых солей. При исследовании катодных процессов выделения медно-свинцового сплава было выяснено, что доля тока, идущая на выделение меди, достигает практически одинаковой предельной величины в присутствии различных добавок (HNO_3 , KNO_3 , NH_4Cl и $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6$) при разных значениях потенциала катода. Совместное выделение свинца и меди происходит при потенциалах, близких к потенциальному выделения чистого свинца, и в условиях предельного тока меди.

При этом доля тока, идущая на выделение меди, возрастает и достигает значений, значительно превышающих предельный ток меди при ее выделении без свинца. Это увеличение находит объяснение в усилении конвекции раствора у катода при разряде на нем тяжелых ионов свинца, в результате чего увеличивается поступление ионов меди из раствора к поверхности катода.

В этом случае содержание меди в осадке при заданной концентрации ее ионов в растворе определяется условиями их диффузии к поверхности катода. В соответствии с выведенным Хейфецем и Ротиняном 149 уравнением можно считать, что

$$C_{\text{Cu}} = \frac{D [\text{Cu}^{2+}]}{i_{\text{Pb}}}, \quad (10)$$

где C_{Cu} — процентное содержание меди в осадке, D — коэффициент диффузии.

Таким образом, состав осадка в этих условиях не зависит от потенциала катода и может регулироваться изменением плотности тока, расходуемого на выделение свинца (i_{Pb}).

Обычно считается, что получение сплавов в условиях предельного тока одного из компонентов приводит к выделению осадков неудовлетворительного качества. В работе 118 было показано, что качество осадков определяется соотношением количеств выделяемых на катоде компонентов сплава. Плотные, мелкокристаллические осадки могут быть получены лишь при разряде ионов более электроположительного металла в плотную массу второго. Для медно-свинцового сплава осадки удовлетворительного качества были получены при выходах по току свинца не менее 50%.

Вторым условием совместного выделения металлов, вытекающим из уравнения (9), является наличие определенных соотношений активностей металлов в сплаве. Основные положения этого условия были рассмотрены в главе III. Однако здесь необходимо учитывать, что образование сплава на катоде может происходить также и за счет взаимодействия выделяемого металла с материалом катода.

В случае выделения металла на жидким катоде деполяризующее действие материала катода проявляется непрерывно вследствие постоянного обновления поверхности за счет диффузии образующегося сплава в глубь катода. Величина деполяризации при этом, очевидно, будет определяться характером происходящего при образовании сплава взаимодействия.

На практике образование сплава выделяемого металла с материалом катода реализуется при выделении щелочных металлов на ртутном катоде и при электролизе расплавленных солей с жидкими металлическими катодами. В случае же электроосаждения металла на твердом катоде деполяризующее действие материала катода исчезает вследствие обогащения поверхности катода выделяющимся металлом. Величина потенциала катода при этом принимает в начале процесса низкое значение с последующим его повышением.

Наконец, третьим условием является изменение величин перенапряжения в условиях электроосаждения сплава.

Состояние поверхности катода в процессе электролиза может обусловить рост или уменьшение величины перенапряжения. Так, при совместном выделении молибдена и никеля был обнаружен¹⁵⁰ рост перенапряжения никеля вследствие обогащения сплава молибденом.

Изменение величины перенапряжения с температурой также может привести к изменению условий совместного выделения металлов. Если при низких температурах наличие высокого перенапряжения у более отрицательного металла препятствует совместному разряду ионов, то с уменьшением его при повышении температуры станет возможным электроосаждение сплава. Если же высоким перенапряжением характеризуется более электроположительный металл, то повышение температуры может привести к смещению его потенциала и нарушению процесса совместного выделения. Однако величина перенапряжения будет оказывать заметное влияние на смещение потенциалов небольшого числа металлов, выделяющихся со значительным перенапряжением. Для металлов, характеризующихся небольшим перенапряжением (что наблюдается для большинства металлов) можно ожидать, что в условиях совместного электроосаждения величина перенапряжения будет мала.

Изменение условий разряда ионов может быть достигнуто также введением в электролит добавок поверхностьюактивных веществ. Такие добавки в практике гальванотехники применяются для улучшения качества выделяемого металла. Механизм их действия исследовался в ряде работ. Одно из первых объяснений влияния поверхностьюактивных веществ, в частности коллоидов, было дано в работах Изгарышева с сотрудниками¹⁵¹⁻¹⁵⁴. Авторы считали, что действие добавок обусловлено образованием ионно-коллоидных комплексов, разряд которых на катоде затруднен по сравнению с разрядом обычных гидратированных ионов.

В последующих работах¹⁵⁵⁻¹⁶⁵ было показано, что изменение структуры осадков и увеличение поляризации электрода в присутствии добавок поверхностьюактивных веществ объясняется адсорбцией этих веществ на поверхности катода. При этом величина тока может оставаться постоянной в широком интервале значений потенциалов. Сопоставление поляризационных кривых с величинами емкости электрода показало, что рост тока происходит в области потенциалов, в которой находится максимум на кривой емкости, т. е. низкий предельный ток наблю-

дается только в границах области адсорбции органического вещества¹⁶⁶⁻¹⁶⁸.

В процессе электроосаждения металлов существенное значение имеет соотношение скоростей адсорбции поверхностноактивных веществ и выделения металла. В зависимости от этого соотношения различают два возможных вида влияния поверхностно-активных веществ: 1) если скорость адсорбции поверхностноактивного вещества меньше скорости образования новой поверхности металла, то зародыши кристаллов могут возникать лишь на отдельных незапасивированных участках электрода^{164, 169, 170}. При этом величина поляризации электрода изменяется в зависимости от изменения истинной плотности тока, и в расчете на нее остается неизменной; 2) если же скорость адсорбции поверхностноактивного вещества достаточно велика, то разряд ионов возможен лишь после проникновения их через адсорбционный слой, для чего требуется энергия активации, величина которой определяется как природой иона, так и природой адсорбционного слоя. В этом случае кинетика всего процесса в целом¹⁵⁷⁻¹⁶³ определяется стадией, предшествующей процессу собственно разряда, чем и объясняется появление практически постоянного предельного тока. Осадки, выделенные в этих условиях, отличаются своей равномерностью.

Особый интерес представляет избирательное действие таких адсорбционных слоев по отношению к ионам различных металлов, что обуславливает возможность их совместного выделения с образованием сплава на катоде. Так, в присутствии гуммиарабика и крезолсульфоновой кислоты стало возможным совместное выделение меди, цинка и никеля из раствора их простых солей¹⁷¹. При исследовании катодного выделения сплавов, медь — свинец и медь — олово из растворов простых солей в присутствии поверхностно-активных веществ было обнаружено¹⁷² в первую очередь выделение меди, затем с ростом потенциала катода увеличивается количество осаждающегося второго металла. Таким путем удалось получить мелкокристаллические, плотные осадки с содержанием олова до 80 %.

В присутствии добавок клея и сырой карболки были получены сплавы олова с висмутом¹⁷³ и сурьмой⁶⁴. Влияние поверхностноактивных веществ было изучено также при выделении оловянно-никелевого сплава¹⁷⁴.

Введение в электролит поверхностно-активных веществ используется также для получения блестящих осадков некоторых сплавов. Так, в присутствии тиомочевины были получены из цианистого электролита блестящие, не нуждающиеся в последующей полировке, сплавы золота с медью¹⁴⁶.

Рассмотренные выше электрохимические условия сближения потенциалов выделения компонентов сплава охватывают лишь некоторые наиболее исследованные зависимости. В практике условия, определяющие кинетику совместного разряда ионов, могут отличаться от таковых при раздельном выделении вследствие изменения ряда факторов, рассмотрению которых посвящены последующие главы.

V. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОГО РАЗРЯДА ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И ВОДОРОДА

Явление совместного разряда ионов широко распространено в электрохимической технологии. Если в одних случаях оно нежелательно (например, разряд ионов водорода или ионов других металлов при получении чистого металла), то при осаждении сплавов совместный разряд ионов является основным процессом, исследование которого позволяет установить связь между физико-химическими свойствами сплавов, их составом и условиями получения. Поэтому исследование характера

поляризации и закономерностей совместного разряда ионов представляет значительный теоретический и практический интерес. Теоретическое исследование этих вопросов является в настоящее время одним из сложных и мало изученных вопросов электрохимии.

Совместно протекающие процессы разряда двух видов ионов при заданной величине потенциала обычно отличаются своими скоростями. В зависимости от соотношения скоростей разряда ионов можно различить следующие два случая: 1) скорость разряда одного вида ионов значительно превышает скорость разряда других. Этот случай имеет место в процессе рафинирования металлов; исследование его закономерностей решает вопрос о получении металлов высокой степени чистоты^{149, 175–178}; 2) совместный разряд ионов происходит с соизмеримыми скоростями. Этот случай может быть реализован либо при совместном выделении двух металлов с образованием сплава на катоде, либо при выделении одного металла с заметным выделением водорода.

Рассмотрению закономерностей таких совместно протекающих процессов посвящены работы Есина с сотрудниками^{179–185}. Ими было предложено уравнение распределения тока между двумя видами совместно разряжающихся ионов. При выводе уравнения авторы исходили из предположения, что скорость разряда ионов определяется скоростью электронного перескока и концентрационной поляризацией. Справедливость уравнения была проверена на примерах совместного разряда ионов меди и цинка, никеля и водорода, цинка и водорода. Во всех случаях было обнаружено удовлетворительное совпадение вычисленных результатов с найденными на опыте.

В последние годы была разработана методика исследования процессов совместного разряда ионов, дающая возможность определять скорости выделения каждого компонента^{125, 186–192}.

Для выяснения сущности этого метода необходимо рассмотреть сначала особенности процессов совместного разряда ионов.

При разряде на электроде одного вида ионов электродный процесс обычно характеризуется зависимостью между потенциалом и плотностью тока на электроде.

В условиях совместного разряда двух или нескольких видов ионов при заданном значении потенциала ток на катоде представляет сумму парциальных токов, т. е. токов, расходуемых на разряд соответствующих ионов:

$$i_{\text{сум}} = i_1 + i_2 + i_3 + \dots \quad (11)$$

Поляризационная кривая в этом случае является суммарной кривой, характеризующей весь комплекс происходящих на катоде процессов. Смещение ее при переходе от условий выделения чистых металлов к выделению сплава может быть обусловлено одновременным действием нескольких факторов. Причем для каждого из совместно разряжающихся ионов изменение условий разряда при переходе от раздельного выделения может проявляться различно. Так, например, изменение состояния поверхности катода в условиях совместного выделения металлов и водорода обусловит изменение величины перенапряжения последнего, что, в свою очередь, должно привести к изменению его доли тока. При совместном выделении металлов изменение условий разряда также может вызвать различное изменение скорости выделения каждого компонента. Кроме того, как уже было показано в гл. III, величина деполяризации каждого металла зависит от его энергетического состояния в сплаве. Поэтому построение суммарной поляризационной кривой без учета доли тока, расходуемой на выделение каждого компонента, может привести к не всегда верному представлению о процессе выделения данного металла.

На этом вопросе необходимо было остановиться, так как в ряде работ^{13-15, 25, 33, 62} суждение о величине деполяризации компонентов при осаждении сплавов принималось по величине смещения суммарных поляризационных кривых.

Исследование кинетики электродных процессов при совместном разряде ионов можно произвести лишь при сопоставлении поляризационных кривых, характеризующих зависимость скорости выделения данного компонента от величины катодного потенциала. Такие кривые в литературе называют парциальными поляризационными кривыми. В условиях выделения сплавов построение парциальных кривых производят по результатам анализа осадков, выделяемых при заданном значении потенциала. Методом сопоставления парциальных поляризационных кривых, полученных в условиях раздельного и совместного выделения металлов, может быть определено либо изменение скорости выделения при заданном значении потенциала, либо сдвиг потенциала при заданной плотности тока. Однако теоретическое толкование парциальных поляризационных кривых сопряжено со значительными трудностями. Дело в том, что при сопоставлении парциальных кривых выделения металла в сплав и в чистом виде оказывается невозможным точное воспроизведение условий эксперимента.

Тщательное исследование метода поляризационных кривых было проведено Ротиняном и Молотковой¹⁹¹ на примере электроосаждения сплава Fe — Со. Ими было показано, что для сопоставления поляризационных кривых могут быть использованы три способа. Один из них заключается в сопоставлении парциальной кривой в условиях совместного выделения с кривой выделения металла в чистом виде из раствора, содержащего добавку индифферентного электролита в концентрации, эквивалентной концентрации второго выделяемого компонента. Таким путем достигается постоянство коэффициентов активности ионов исследуемого компонента в условиях раздельного и совместного выделения. Однако влияние посторонних ионов приводит к новым затруднениям. Так, введение добавки $MgSO_4$ приводило к появлению перегиба на поляризационной кривой кобальта. Это явление, очевидно, обусловлено перезарядкой поверхности электрода вблизи потенциала нулевого заряда. Сдвиг поляризационной кривой в сторону более отрицательных значений потенциала объясняется скоплением во внешней обкладке двойного слоя ионов магния, которые, экранируя поверхность электрода, затрудняют разряд ионов кобальта. В результате, выделение металла в этих условиях может происходить лишь с дополнительной поляризацией.

Второй способ может быть осуществлен при выделении металлов из растворов с равными суммарными концентрациями разряжающихся ионов. В этом случае сохраняется постоянство коэффициента активности, но изменяется активность разряжающихся ионов. Смещение поляризационных кривых обусловлено лишь заменой разряжающихся ионов одного металла эквивалентным количеством другого.

Сравнение поляризационных кривых третьим способом производится при равных концентрациях ионов выделяемого металла в чистом и смешанном электролитах. Если в этих условиях изменение коэффициента активности разряжающихся ионов невелико, то этот способ дает наиболее точные значения величин смещения поляризационных кривых.

Авторами¹⁹¹ было экспериментально показано, что при относительно высокой концентрации компонента в смешанном электролите все три способа определения величины смещения поляризационных кривых дают близкие результаты. Но в случае малой концентрации выделяемых ионов количественный эффект смещения поляризационных кривых зависит от способа их сравнения. Результаты же качественного определения направления смещения поляризационных кривых получаются одинаковыми в каждом из этих способов.

Метод исследования парциальных поляризационных кривых делает возможным установление закономерностей совместного разряда ионов и природы поляризации каждого компонента.

В настоящее время можно считать установленным, что выделение большого числа металлов характеризуется замедленной стадией разряда ионов^{127, 193-195}. В ряде исследований^{125, 190-192, 196-200} было также показано, что при переходе к условиям совместного выделения характер поляризации каждого металла не изменяется. В этом случае соотношение скоростей совместного разряда двух видов ионов может быть выражено уравнением, выведенным Хейфецом и Рейшахритом¹⁸⁶ на основании теории замедленного разряда:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{i_1}{i_2} = \frac{k_1 a_1}{k_2 a_2} e^{\frac{U_2^0 - U_1^0}{RT} + \frac{(\alpha_2 n_2 - \alpha_1 n_1) F}{RT} \varphi}, \quad (12)$$

где (соответственно для двух видов разряжающихся ионов) A — выход по току волях единицы, a — активность разряжающегося иона в прикатодном слое, U^0 — энергия активации ионов при потенциале точки нулевого заряда, i — доля тока, израсходованного на выделение данного компонента, остальные обозначения — обычно принятые.

При логарифмировании этого уравнения было получено:

$$\lg \frac{i_1}{i_2} = \lg \frac{k_1}{k_2} + \lg \frac{a_1}{a_2} + \frac{U_2^0 - U_1^0}{2,3RT} + \frac{(\alpha_2 n_2 - \alpha_1 n_1) F}{2,3RT} \varphi \quad (13)$$

Из уравнения (13) вытекают частные зависимости между $\lg \frac{i_1}{i_2}$ и $\lg \frac{a_1}{a_2}$, T и φ при постоянных значениях остальных величин. Например,

$$\lg \left| \frac{i_1}{i_2} \right| \Big|_{T_1, \frac{a_1}{a_2}} = \frac{(\alpha_2 n_2 - \alpha_1 n_1) F}{2,3RT} \varphi + \text{const} \quad (14)$$

Как видно из уравнения (14), в данных условиях должна соблюдаться линейная зависимость между величинами потенциала и $\lg \frac{i_1}{i_2}$.

В процессе совместного выделения двух металлов, не осложненного выделением водорода, с ростом потенциала катода следует ожидать увеличения содержания более электроотрицательного компонента. Действительно, при выделении сплавов Co—Mo¹⁸, Co—Ni¹²⁵, Sn—Pb¹²⁶, Cr—Ni²⁰¹, состав их с изменением плотности тока (или потенциала) неуклонно изменяется.

При совместном выделении металла (двуихвалентного) и водорода, когда $\alpha_m n_m > \alpha_H n_H$, рост потенциала также должен приводить к увеличению выхода по току металла и уменьшению величины $\lg \frac{i_H}{i_m}$. Однако при совместном выделении цинка и водорода из сильнокислых растворов^{202, 203} при определенном значении потенциала рост выхода по току цинка замедляется, и зависимость $\lg \frac{i_H}{i_{Zn}}$ — φ отклоняется от линейной²⁰⁰.

Для выяснения причин, обусловливающих рассмотренные отклонения, были привлечены²⁰⁰ следующие представления.

В уравнении (13) участвуют активности разряжающихся ионов в прикатодном слое. Но, так как в процессе электролиза они неизвестны, при расчете обычно пользуются значениями активностей ионов в объеме раствора. Однако в результате прохождения тока активности ионов

в приэлектродном слое изменяются и могут значительно отличаться от активностей соответствующих ионов в растворе.

Активности каждого вида ионов в прикатодном слое определяются, с одной стороны, скоростью разряда на катоде, с другой,— скоростью подачи их из раствора в прикатодный слой. При этом скорость разряда может либо превышать скорость подачи, либо отставать от нее.

Рассмотрим каждый из этих случаев.

В случае совместного выделения металла и водорода из сильно кислых растворов, когда скорость подачи ионов H^+ к катоду превышает скорость их разряда, наступающее увеличение кислотности прикатодного слоя должно привести к уменьшению выхода по току металла. Результатом частичной замены ионов металла в прикатодном слое ионами водорода должно явиться также и снижение скорости выделения металла по сравнению с его самостоятельным выделением. В этом случае можно ожидать уменьшения выходов по току металла и увеличения

значения $\lg \frac{i_{H^+}}{i_M}$, что и было обнаружено в работах^{202, 203}.

Значительно более сложные явления наблюдаются в случае отставания скорости подачи ионов H^+ от скорости их разряда. Такой случай может иметь место в слабых кислых растворах. Происходящее в этих условиях уменьшение кислотности прикатодного слоя должно в соответствии с уравнением (13) привести к увеличению выхода металла. Наряду с этим, с ростом потенциала катода будет увеличиваться разница значений pH в прикатодном слое и в объеме раствора.

В присутствии солей металлов, способных образовывать трудно растворимые гидроокиси или основные соли, повышение pH прикатодного слоя ограничивается величиной pH образования этих соединений в данных условиях²⁰⁴⁻²⁰⁸. Образование таких соединений обусловит резкое уменьшение активности ионов металла в прикатодном слое, что, в свою очередь, приведет к уменьшению скорости их разряда. В результате этих явлений должно наблюдаться уменьшение выходов по току металла и изменение распределения парциальных токов водорода и металла.

При экспериментальном исследовании кинетики совместного выделения никеля и водорода¹⁸⁶ и цинка и водорода²⁰⁰ было показано, что процесс выделения металла в этих условиях, действительно, усложняется концентрационными явлениями. Подобные явления можно ожидать и при совместном выделении двух металлов и водорода.

В практике электроосаждения сплавов явления совместного выделения двух металлов и водорода имеют место в большом числе случаев. Поэтому исследование катодных процессов в этих условиях представляет значительный интерес.

В результате выделения водорода на катоде может быть достигнуто значение pH , необходимое для гидратообразования одного из металлов, но недостаточное для второго. Тогда, как уже было показано выше, для первого металла следует ожидать снижения выхода по току, в то время как выход второго металла будет увеличиваться до определенного значения потенциала.

Рассмотренные положения получили экспериментальное подтверждение при исследовании процессов электроосаждения медно-цинкового сплава из щавелевокислых электролитов¹⁹⁹.

На рис. 4, А, Б показаны зависимости выходов по току Zn и Cu от потенциала в условиях их совместного выделения. В то время как выходы меди с ростом потенциала неуклонно уменьшаются, выходы цинка возрастают до определенной «критической»¹⁹⁹ величины. И лишь по достижении этих значений потенциалов выходы цинка резко снижаются. Такое различное изменение выходов по току для меди и цинка объяс-

няется, очевидно, разными значениями рН гидратообразования [для $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 4,5$, для $\text{Zn}(\text{OH})_2 = 5,9$]^{204, 205}. Для меди, вследствие более низкого значения рН гидратообразования, появление гидроокиси (внешне даже незаметное) имеет место с самого начала электролиза. Для цинка рН гидратообразования может быть достигнуто лишь при определенных соотношениях скоростей выделения цинка и водорода, т. е. при определенных значениях потенциала катода.

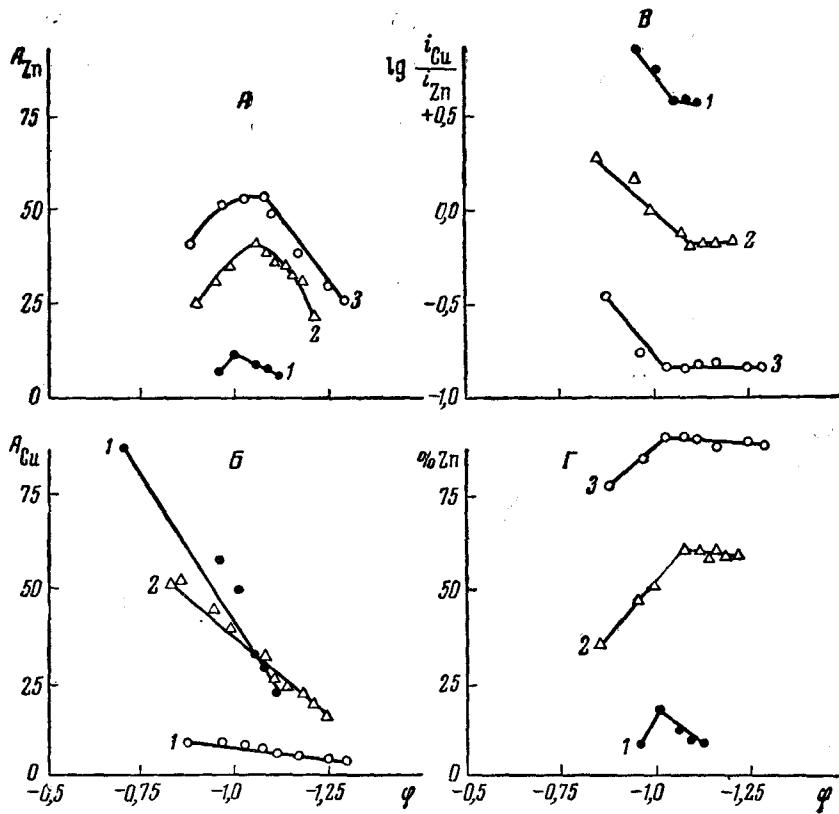


Рис. 4. Зависимости выходов по току цинка (A) и меди (Б), распределения парциальных токов (В) и состава плава (Г) медь — цинк от потенциала катода. Растворы содержат моль/л:

ZnSO_4	CuSO_4	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_3BO_3
0,0056	0,020	0,187	0,324
0,0156	0,010	0,187	0,324
0,024	0,0016	0,187	0,324

Как можно видеть из рис. 5, по достижении этих «критических» значений потенциала характер поляризации цинка и меди становится идентичным. В полулогарифмических координатах парциальные поляризационные кривые имеют близкие угловые коэффициенты. Тогда $a_{\text{Cu}}n_{\text{Cu}} \approx a_{\text{Zn}}n_{\text{Zn}}$ и, как это следует из уравнения (14), в этом случае изменение потенциала не должно оказывать влияния на распределение парциальных токов. Справедливость этого положения подтверждают кривые на рис. 4, В.

Соответственно состав сплава, очевидно, также будет изменяться лишь до тех же значений потенциала. Из рис. 4, Г видно, что в условиях совместного выделения меди, цинка и водорода получение сплавов переменного состава возможно лишь до «критических» значений потенциала. По достижении его составы выделенных сплавов сохра-

няются практически постоянными, кроме сплава № 1, выделение которого производили из растворов с очень малой концентрацией соли цинка.

Аналогичный характер изменения составов с изменением потенциала катода можно проследить и при выделении других сплавов совместно с водородом, например, $\text{Sn} - \text{Zn}^{209}$, $\text{Ag} - \text{Pb}^{37}$, $\text{Cu} - \text{Au}^{146}$ и $\text{Cu} - \text{Zn}$ из цианистых растворов^{32, 131}.

Исследование кинетики выделения металлов с образованием сплавов позволяет заключить, что выделение водорода совместно с металлами как из сильно кислых, так и из слабо кислых растворов обусловливает изменение закономерностей совместного разряда ионов металлов.

VI. ЯВЛЕНИЯ ДЕПОЛИАРИЗАЦИИ И СВЕРХПОЛИАРИЗАЦИИ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВА

Как было показано выше, в условиях совместного разряда ионов двух или более металлов с образованием сплава на катоде, следует ожидать деполяризацию для каждого компонента сплава. Однако при сопоставлении парциальных поляризационных кривых способами, рассмотренными выше, было установлено, что в условиях электроосаждения сплавов происходит облегчение процесса выделения одного компонента (деполяризация) и одновременное торможение процесса выделения другого (сверхполяризация).

Исследуя условия смещения потенциалов при совместном выделении металлов, характеризующихся химической поляризацией, Ротинян и Молоткова¹⁹⁸ пришли к заключению, что при совместном разряде ионов с образованием на катоде сплава возможны все принципиально допустимые случаи сдвига парциальных поляризационных кривых, определяющих собой положительное, отрицательное или нулевое значение деполяризации.

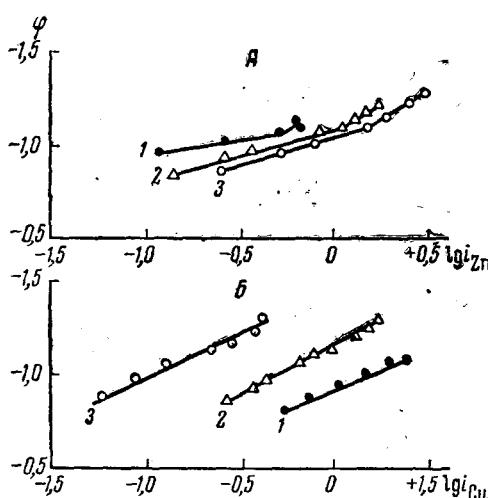
При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения различных сплавов ($\text{Co} - \text{Ni}^{125}$, $\text{Cu} - \text{Zn}^{131, 190}$, $\text{Sn} - \text{Zn}^{209}$, $\text{Sn} - \text{Pb}^{126}$, $\text{Sn} - \text{Sb}^{64}$, $\text{Cu} - \text{Ni}^{140, 210, 211}$, $\text{Ni} - \text{Co}^{196}$, $\text{Fe} - \text{Co}^{198, 212}$, $\text{Fe} - \text{Ni}^{197, 212}$, $\text{Mo} - \text{Ni}$ и $\text{W} - \text{Ni}^{24}$) были обнаружены, независимо от характера взаимодействия компонентов, деполяризация более электроотрицательных компонентов и сверхполяризация компонентов, выделяющихся с большей скоростью.

Рис. 5. Парциальные поляризационные кривые цинка (A) и меди (Б) в условиях их совместного выделения. Растворы такие же, как и на рис. 4

Выше было показано (гл. III), что явление деполяризации определяется термодинамическими условиями образования сплава, т. е. изменением энергетического состояния металла в сплаве.

Сверхполяризация одного из компонентов, очевидно, обусловлена влиянием других факторов, могущих проявиться в условиях совместного разряда ионов или образования твердого сплава. Рассмотрение этих факторов приводится ниже.

Можно предположить, что образование твердого сплава на катоде осложняется процессами, связанными с построением кристаллической



решетки нового типа. Структура ее определяется характером взаимодействия компонента сплава²¹³. Так, в случае образования твердых растворов обычно сохраняется решетка компонента, количественно преобладающего в сплаве. При этом атомы второго как бы «внедряются» в решетку первого, изменяя лишь размеры элементарной ячейки. Если сплав содержит металлические соединения, то он образует решетку, отличающуюся от решеток исходных компонентов. Наконец, при кристаллизации сплава эвтектического типа возможно появление решеток, близких к решетке чистых компонентов (в крайних по составу областях) и подобных решетке металлических соединений (в областях образования эвтектики).

Таким образом, если исходить из условия построения различных типов кристаллических решеток для разных сплавов, то в каждом отдельном случае можно было бы ожидать различного изменения величины и знака смещения парциальных кривых компонентов. Если допустить, что сверхполяризация (или деполяризация) компонентов обусловлена изменением параметра решетки с изменением состава сплава, то также можно было бы ожидать наличие определенной зависимости в характере их изменения. Однако при выделении сплава Co — Fe было обнаружено резкое изменение параметра решетки при определенном составе сплава⁸⁵ и плавное изменение величин сверхполяризации кобальта и деполяризации железа¹⁹⁸.

Из изложенного выше следует, что непосредственной зависимости между типом образующейся кристаллической решетки и явлением сверхполяризации обнаружить не удается.

Причиной, обусловливающей сверхполяризацию, может быть изменение условий разряда ионов при переходе от раздельного к совместному выделению компонентов.

В работах Ваграмяна и Фатуевой^{196, 197, 212} к этим условиям отнесены: изменение концентрации ионов в прикатодном слое за счет вытеснения одних ионов другими, повышение адсорбции водорода и образующихся гидроокисей поверхностью катода, изменение состояния поверхности электрода (степень его пассивирования) и, как следствие этого, изменение величин перенапряжения металлов.

В реальных сопряженных системах взаимное влияние разряжающихся ионов в прикатодном слое приводит к нарушению закономерностей, установленных для кинетики отдельных электродных реакций. Условие совместного разряда (ур. 9) в этом случае может быть выражено¹⁸⁰ в следующем виде:

$$\Phi_{0,1} + \frac{RT}{nF} \ln C_1 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sum \alpha_i C_i}{\alpha_1 C_1} - \eta_1^{\text{спл}} = \Phi_{0,2} + \frac{RT}{nF} \ln C_2 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sum \alpha_i C_i}{\alpha_2 C_2} - \eta_2^{\text{спл}} \quad (15)$$

где C_i — концентрация каждого вида ионов, α — коэффициент, характеризующий способность данного вида ионов проникать в двойной электрический слой. Тогда член $\frac{RT}{nF} \ln \frac{\sum \alpha_i C_i}{\alpha_1 C_1}$ выражает уменьшение поляризации за счет вхождения других ионов в двойной слой.

Эти положения были проверены авторами на примере электроосаждения сплавов Co — Ni¹⁹⁶, Ni — Fe¹⁹⁷ и Co — Fe²¹². При этом во всех случаях было обнаружено аномальное увеличение скорости восстановления более электроотрицательного компонента (Fe) и одновременное уменьшение скорости восстановления более электроположительного компонента (Co или Ni). Наблюдаемые явления авторы объясняют изменением перенапряжения выделения металлов при совместном их осаждении в результате изменения природы подкладки электрода.

При реакциях совместного выделения никеля и кобальта наблюдалось резкое торможение скорости восстановления обоих видов ионов¹⁹⁶. При тщательном исследовании этого явления было выяснено, что эффект торможения сопряженных реакций намного больше, чем можно было бы ожидать только с учетом изменения концентраций разряжающихся ионов в двойном слое, на основании чего высказано предположение о влиянии и других причин, а именно: изменение ионного состояния в растворе и изменение состояния поверхности электрода и его склонности к пассивированию.

Явление сверхполяризации одного из совместно выделяющихся компонентов было обнаружено и в рассмотренном выше случае сопряженного выделения цинка и водорода из сильно кислых растворов^{202, 203}. Как и во всех остальных случаях, сверхполяризация наблюдалась для компонента, выделяющегося с большей скоростью. В данной системе таким являлся цинк. Следует отметить, что при этом не изменяется природа поверхности электрода, не происходит образование гидратов и, как было показано в работе²¹⁴, потенциал нулевого заряда цинка не изменяется.

Аналогичное явление было обнаружено¹⁹² при переходе от выделения водорода из раствора чистой кислоты к выделению его совместно с железо-кобальтовым сплавом из растворов с теми же значениями рН. Поляризация водорода в этих условиях связана с замедленностью стадии разряда иона. Однако при низкой температуре и достаточно высоких плотностях тока обнаруживается концентрационная поляризация. При этом площадки предельного тока водорода в условиях его выделения с металлами значительно снижаются по сравнению с условиями выделения из кислоты.

Такая общность явления сверхполяризации (или торможения скорости восстановления) при совместном выделении различных металлов и даже металлов с водородом позволяет предположить, что во всех случаях оно обусловлено одной и той же причиной. Наиболее вероятной представляется взаимное влияние разряжающихся ионов, в результате чего наступает изменение электрохимических условий совместного разряда ионов. Рассмотрение этого вопроса проведено²¹⁵ для случая совместного выделения металлов, характеризующихся замедленной стадией разряда ионов.

Скорость выделения чистого металла можно выразить уравнением

$$i_m = k_m \cdot a_m e^{-\frac{u}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha_m nF}{RT} (\varphi_m^0 - \varphi)} \quad (16)$$

в котором все величины имеют те же значения, что и в уравнении (12), и φ_m^0 — потенциал точки нулевого заряда.

Скорость выделения этого же металла в условиях совместного разряда можно выразить аналогичным уравнением, в котором все величины будут обозначены индексами c .

Совместное решение таких двух уравнений привело²¹⁵ к следующему выражению:

$$\ln \frac{i_c}{i_m} = \ln \frac{k_c}{k_m} + \ln \frac{a_c}{a_m} - \frac{U_c^0 - U_m^0}{RT} + \left[\frac{\alpha_c nF}{RT} (\varphi_c^0 - \varphi) - \frac{\alpha_m nF}{RT} (\varphi_m^0 - \varphi) \right] \quad (17)$$

Величина $\frac{i_c}{i_m}$ характеризует изменение скорости выделения данного металла при переходе от условий раздельного к совместному выделению при заданном значении потенциала. Увеличение скорости вы-

деления металла в сплав $\left(\ln \frac{i_c}{i_m} > 0 \right)$ определяет деполяризацию, а уменьшение ее $\left(\ln \frac{i_c}{i_m} < 0 \right)$ — сверхполяризацию.

Из уравнения (17) следует, что изменение величины $\ln \frac{i_c}{i_m}$ определяется в первую очередь изменением свойств поверхности катода при выделении на нем сплава (если $\varphi_c^0 \neq \varphi_m^0$), изменением активности разряжающихся ионов в прикатодном слое и изменением величины коэффициента a_c по сравнению с a_m .

Изменение свойств поверхности катода проявляется, в частности, в сдвиге потенциала точки нулевого заряда. В литературе отсутствуют данные о потенциалах нулевого заряда различных систем. Поэтому пока нет возможности судить с достаточной полнотой о зависимости величины φ^0 от характера взаимодействия компонентов. Известно лишь, что для твердых растворов²¹⁶ и амальгам^{217, 218} с уменьшением содержания компонента, обладающего более положительным значением потенциала нулевого заряда, происходит резкое смещение его в сторону отрицательных значений и сближение с φ^0 второго компонента.

Из уравнения (17) следует, что изменение величины потенциала нулевого заряда сплава может оказывать различное влияние на смещение парциальных кривых каждого компонента. Если потенциал нулевого заряда чистого металла отрицательнее φ^0 сплава, то при всех прочих равных условиях четвертый член правой части уравнения (17) примет положительное значение, обуславливающее деполяризацию данного компонента. Для металла, обладающего более положительным значением φ^0 , переход к условиям совместного разряда приведет к такому сдвигу величины потенциала нулевого заряда, которое обусловит сверхполяризацию.

Как уже было показано выше, изменение активности разряжающихся ионов в прикатодном слое определяется соотношением скорости подачи их из раствора и скорости разряда. Так как в условиях совместного разряда ионов двух металлов скорости подачи каждого могут быть достаточно близки, то, очевидно, активности ионов в прикатодном слое будут в основном определяться различием скоростей разряда. Если скорость выделения данного металла (M_1) больше скорости выделения второго (M_2), то в процессе электролиза в прикатодном слое будут накапливаться ионы $M_2^{+n_2}$ частично заменяя ионы $M_1^{+n_1}$. Происходящее при этом уменьшение активности ионов $M_1^{+n_1}$ должно привести к уменьшению величины $\ln \frac{i_2}{i_{m_1}}$ в уравнении (17), т. е. к сверхполяризации M_1 .

На практике уменьшение скорости выделения металла наблюдалось также при введении индифферентных электролитов в условиях выделения чистого металла^{191, 219}. При этом кроме концентрационных явлений наблюдалось увеличение энергии активации разряда (U^0) ионов данного металла²¹⁹. В условиях совместного разряда увеличение U^0 обусловит рост абсолютного значения величины $\frac{u_o - u_m^0}{RT}$ в уравнении (17), результатом чего может явиться сверхполяризация.

Иное влияние на изменение скорости выделения металла должно оказывать введение ионов, обладающих большей скоростью выделения. В этом случае, очевидно, быстро разряжающиеся ионы не могут сколько-нибудь заметно затормаживать процесс выделения другого металла.

Изменение величин коэффициентов a при переходе от раздельного

к совместному выделению металлов было определено для небольшого числа сплавов^{125, 199, 215}. При этом было обнаружено увеличение коэффициентов α для каждого компонента сплава по сравнению с его раздельным выделением, что свидетельствует об облегчении процесса разряда ионов обоих металлов в условиях их совместного выделения.

Из вышеизложенного следует, что при рассмотрении закономерностей совместного разряда ионов в условиях электроосаждения сплавов необходимо различать смещение поляризационных кривых, обусловленное энергией образования сплава, и смещение, вызванное изменением природы и состояния поверхности катода и электрохимических условий выделения. В то время как первое из них всегда направлено в сторону более положительных значений потенциала (деполяризация), направление второго может изменяться в зависимости от преобладания тех или иных кинетических факторов разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Федотьев, П. М. Вячеславов, Е. Г. Круглова, С. Я. Грилихес, ЖПХ, **32**, 1165 (1959).
2. Д. Н. Усацев, А. Т. Ваграмян, ЖФХ, **34**, 219 (1960).
3. Ch. Levy, Metal Finish., **57**, 59 (1959).
4. W. Machin, M. El-Ghander, Werkstoffe u. Korrosion, **11**, 274 (1960).
5. А. И. Стабровский, ЖПХ, **23**, 370 (1950).
6. C. Fink, F. Yones, Chem. Metal Eng., **1931**, 449.
7. Л. Н. Гольц, В. Н. Харламов, ЖПХ, **9**, 691 (1936).
8. С. И. Скляренко, С. С. Дружинина, ЖПХ, **13**, 1326 (1940).
9. M. Holt, Trans. Electroch. Soc., **81**, 251 (1942); **82**, 193 (1942); **84**, 353 (1943).
10. W. Clark, M. Holt, Trans. Electroch. Soc., **94**, 50 (1948).
11. M. Lietzke, M. Holt, Там же, **94**, 252 (1948).
12. З. А. Соловьева, А. Т. Ваграмян, Изв. АН СССР, ОХН, **2**, 230 (1954).
13. И. Н. Францевич, Т. Ф. Францевич-Заблудовская, Е. Ф. Жельвис, ЖПХ, **25**, 350 (1952).
14. Т. Ф. Францевич-Заблудовская, И. Н. Францевич, К. Д. Модильевская, ЖПХ, **27**, 413 (1954).
15. А. И. Заяц, Т. Ф. Францевич-Заблудовская, Укр. хим. журн., **24**, 585 (1958).
16. Н. П. Федотьев, П. М. Вячеславов, Е. Г. Круглова, Г. П. Андреева, ЖПХ, **32**, 2235 (1959).
17. Англ. пат. 719802 (1954); РЖХим., **1955**, 35028 П.
18. H. Seim, M. Holt, Trans. Electroch. Soc., **96**, 205 (1949).
19. D. Ernst, R. Amlie, M. Holt, J. Electroch. Soc., **102**, 461 (1955).
20. D. Ernst, M. Holt, Там же, **105**, 686 (1958).
21. Н. Т. Дробанцева, А. Н. Сысоев, ЖПХ, **29**, 589 (1956).
22. L. Case, A. Krohn, J. Electroch. Soc., **105**, 512 (1958).
23. Т. Ф. Францевич-Заблудовская, А. И. Заяц, ЖПХ, **31**, 234 (1958).
24. Т. Ф. Францевич-Заблудовская, А. И. Заяц, В. Т. Барчук, Укр. хим. журн., **25**, 713 (1959).
25. Т. Ф. Францевич-Заблудовская, Там же, **25**, 463 (1959).
26. L. Netherton, M. Holt, J. Electroch. Soc., **98**, 106 (1951).
27. L. Netherton, Там же, **99**, 44 (1952).
28. E. Raub, O. Krause, Ztschr. Elektroch., **50**, 91 (1944).
29. А. И. Стабровский, ЖПХ, **24**, 471 (1951).
30. А. И. Стабровский, ЖПХ, **25**, 966 (1952).
31. R. Banagjee, J. Sci. a. Ind. Res., **1953**, № 9, 438.
32. K. Compton, R. Eghardt, G. Bittrich, Plating, **41**, 1431 (1954).
33. В. П. Персианцева, П. С. Титов, Докл. высшей школы, химия, **1958**, 584.
34. C. Fink, O. Gray, Trans. Electroch. Soc., **62**, 123 (1932).
35. П. П. Беляев, Я. Н. Бирман, Вест. металлопром., **1937**, № 9, 88.
36. C. Faust, B. Thomas, Trans. Electroch. Soc., **75**, 185 (1939).
37. D. Beerwald, L. Dörrinkel, Ztschr. Elektroch., **48**, 255 (1942).
38. E. Raub, A. Engel, Там же, **49**, 89 (1943).
39. A. Beerwald, L. Döhrer, Archiv Metallkunde, **1**, 412 (1947).
40. C. Young, C. Stryuk, Metal Finish., **47**, 49 (1949).
41. A. Keil, Ztschr. Metallkunde, **41**, 330 (1950).
42. М. А. Шлугер, А. И. Липин, П. П. Тельных, ЖПХ, **31**, 71 (1958).
43. Д. Н. Грицан, Н. С. Цветков, ЖПХ, **22**, 60 (1949).
44. Y. Cuthbertson, Metal Ind., **83**, 89 (1953).
45. А. И. Иосилевич, Г. А. Цыганов, ДАН Узб. ССР, **2**, 29 (1955).
46. V. Sree, N. Rama Char, Bull. India Sci. Electroch. Soc., **7**, 72 (1958).

47. B. Priscott, *Metal Finish.*, **56**, 93 (1959).
48. R. Angles, *Tin a. Uses*, **48**, 1 (1959).
49. В. И. Лайнер, Ю. А. Величко, *Вестник машиностр.*, **1960**, № 2, 73.
50. П. П. Беляев, Л. М. Берман, *Химстрой*, **1933**, 2439.
51. Н. П. Федотов, П. М. Вячеславов, Е. И. Орлова, *ЖПХ*, **23**, 380 (1950).
52. A. Du Rose, D. Hutchison, *Plating*, **40**, 470, 630 (1953).
53. B. Lewsey, *Electroplat. a. Metal Spraying*, **6**, 411 (1953).
54. H. Kalpers, *Umshau*, **53**, 174 (1953).
55. J. Vaid, N. Rama Char, *Curr. Sci.*, **22**, 170 (1953).
56. W. Safranek, C. Faust, *Plating*, **41**, 1159 (1954).
57. E. Raub, W. Blum, *Metalloberfläche*, **9**, 54 (1955).
58. Англ. пат. 741864 (1955); РЖХим., **1958**, 50989.
59. Y. Azzolino, *Plating*, **44**, 1180 (1957).
60. W. Lee, *Metal Finish.*, **36**, 51 (1958).
61. H. Beppenhoff, *Metallwaren-Ind. u. Galvanotech.*, **49**, 498 (1958).
62. В. И. Лайнер, Е. С. Головина, Сб. трудов Об-ва цветной металлург., **29**, 145 (1958).
63. Н. Т. Кудрявцев, К. М. Тютин, *ЖПХ*, **31**, 723 (1958).
64. Н. Т. Кудрявцев, К. М. Тютин, М. М. Ярлыков, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **26**, 120 (1959).
65. Ам. пат. 2900314 (1959); РЖХим., **1960**, 5784211.
66. E. Stout, C. Faust, *Trans. Electroch. Soc.*, **61**, 341 (1932).
67. R. Ernst, C. Mapp, Там же, **61**, 363 (1932).
68. Н. Д. Изгарышев, Х. М. Равикович, *ЖОХ*, **9**, 1443 (1939).
69. М. Ф. Скалоузубов, И. А. Гончарова, Изв. Новочеркасского инд. ин-та, **6**, 24 (1940).
70. Н. А. Соловьев, *ЖПХ*, **27**, 1263 (1954).
71. Н. А. Соловьев, Уч. записки Ярослав. техн. ин-та **3**, 239 (1959).
72. W. Machi, M. El-Ghander, *Werkstoffe u. Korrosion*, **11**, 481 (1960).
73. Д. Н. Усачев, А. Т. Ваграмян, *ЖФХ*, **34**, 229 (1960).
74. S. Shome, *J. Indian chem.*, **34**, 399 (1957).
75. D. Rogers, A. Burr, *J. Electroch. Soc.*, **97**, 67 (1950).
76. П. Ф. Калюжная, К. Н. Пименова, *ЖПХ*, **35**, 1057 (1962).
77. D. Stepanov, F. Marschak, *Ztschr. Elektroch.*, **41**, 597 (1935).
78. E. Raub, D. Krause, Там же, **50**, 9 (1944).
79. Д. И. Лайнер, Структура и литье сплавов цв. мет., Металлургиздат, 1945.
80. Д. И. Лайнер, Сб. науч. работ, Металлургиздат, 1950.
81. Д. И. Лайнер, Сб. Применение рентгеновых лучей к иссл. материалов, Машгиз, 1949.
82. E. Raub, *Metalloberfläche*, **7**, 17 (1953).
83. H. Kersten, *Ind. Eng. Chem.*, **4**, 178 (1932).
84. E. Raub, B. Wullhorst, *Metallforschung*, **38**, 41 (1947).
85. А. Л. Ротинян, Е. Н. Молоткова, О. М. Данилович, Изв. ВУЗов, Цв. металлургия, **1960**, № 4, 49.
86. Н. С. Федорова, *ЖФХ*, **32**, 1211 (1958).
87. C. Stillwell, E. Stout, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2583 (1932).
88. C. Stillwell, *Metal Ind.*, **31**, 47 (1933).
89. Я. С. Уманский, Д. И. Лайнер, Сб. науч. тр. Минцветзолото, **1940**, № 8.
90. M. Straumanis, C. Fang, *J. Electroch. Soc.*, **98**, 9 (1951).
91. E. Raub, F. Sautter, *Metalloberfläche*, **98**, 145 (1955).
92. E. Raub, A. Engel, *Ztschr. Metallkunde*, **42**, 485 (1950).
93. E. Raub, B. Wullhorst, Там же, **40**, 266 (1949).
94. I. Nimbissau, A. Allmand, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 303 (1951).
95. Н. В. Коровин, П. С. Титов, Изв. ВУЗов, Цв. металлур., **1958**, № 1, 164.
96. В. В. Бондарь, Ю. М. Полукаров, *ДАН*, **120**, 552 (1958).
97. Ю. М. Полукаров, В. В. Бондарь, *ДАН*, **123**, 720 (1958).
98. Н. Е. Алексеевский, В. В. Бондарь, Ю. М. Полукаров, *ЖЭТФ*, **38**, 294 (1960).
99. К. М. Горбунова, Ю. М. Полукаров, Сб. Электролитическое осаждение сплавов, Машгиз, 1961, стр. 31.
100. Ю. М. Полукаров, Там же, стр. 57.
101. Ю. М. Полукаров, К. М. Горбунова, *ЖФХ*, **32**, 762 (1958).
102. T. Erdely-Gruz, M. Volmer, *Ztschr. phys. Chem.*, **157**, 182 (1931).
103. T. Erdely-Gruz, H. Wick, Там же, **162**, 63 (1932).
104. А. Г. Самарцев, К. С. Евстропьев, *ЖФХ*, **5**, 863 (1934).
105. А. Г. Самарцев, К. С. Евстропьев, Труды 2-й конф. по коррозии мет., Изд. АН СССР, 1940.
106. Б. Я. Казначей, В. М. Жогина, Сб. Металловедение и обраб. цв. мет. и сплавов, Металлургиздат, 1957.
107. Б. Я. Казначей, В. М. Жогина, Патент СССР 2619454 (1953).
108. Б. Я. Казначей, В. М. Жогина, Труды Всес. ин-та звукозаписи **1**, 79, 91 (1957).
109. Б. Я. Казначей, В. М. Жогина, Там же, **6**, 119 (1959).

110. О. Кубашевский, Э. Эванис. Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954.
111. М. Ф. Ландратов, Б. И. Скиртымонская, ЖФХ, 36, 2442 (1962).
112. М. Ф. Ландратов, ЖФХ, 34, 782 (1960).
113. М. Ф. Ландратов, М. И. Соловьев, ЖПХ, 32, 304 (1959).
114. А. Г. Морачевский, Научно-техн. бюллетень ЛПИ им. М. И. Калинина, № 3, Металлургия, 1957.
115. А. Ф. Алабышев, М. Ф. Ландратов, ЖПХ, 27, 85 (1954).
116. А. Ф. Алабышев, А. Г. Морачевский, ДАН, 111, 369 (1956).
117. М. Ф. Ландратов, Е. В. Царенко, ЖПХ, 33, 1539 (1960).
118. Б. И. Скиртымонская, ЖПХ, 31, 408 (1958).
119. М. Напел, К. Аnderko, Const. of binary Alloys, London, 1958.
120. К. Вагнер, Термодинамика сплавов, Металлургиздат, 1957.
121. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.
122. Ю. М. Полукаров, К. М. Горбунова, ЖФХ, 30, 515 (1956).
123. Ю. М. Полукаров, К. М. Горбунова, ЖФХ, 30, 878 (1956).
124. О. Kubaschewski, I. Catterall, Thermochemical data of alloys, London, 1956.
125. В. М. Кочегаров, А. Л. Ротинян, Н. П. Федотьев, Труды ЛТИ им. Ленсовета, 40, 112 (1957).
126. В. М. Кочегаров, Там же, 40, 124 (1957).
127. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иоффе, В. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
128. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд. АН СССР, 1950.
129. А. И. Левин, Е. И. Укше, ЖФХ, 28, 1859 (1954).
130. Е. И. Укше, ЖФХ, 34, 259 (1960).
131. F. Spitzer, Ztschr. Elektroch., 23, 345 (1905).
132. R. Sauerwald, Ztschr. anorg. Chem., 111, 243 (1920).
133. В. А. Суходский, В. Л. Хейфец, И. Н. Чапурский, Сообщ. Центр. ин-та металлов, 17, 209 (1934).
134. А. И. Левин, В. Сотникова, ЖОХ, 13, 667 (1943).
135. I. Price, Prod. Finish., 13, 65 (1960).
136. В. Кеуселитц, Techn. Rundschau, 49, 33 (1957).
137. Е. А. Прандецкая, Л. П. Носова, Изв. ВУЗов. Цв. металлургия, 1961, № 3, 136.
138. Н. Т. Кудрявцев, Е. Ф. Перетурина, ЖПХ, 26, 155 (1953).
139. А. Т. Ваграмян, ЖФХ, 22, 1496 (1948).
140. Н. Т. Кудрявцев, К. М. Тютина, С. М. Фиргер, ЖПХ, 35, 1035 (1962).
141. Н. В. Коровин, Изв. ВУЗов. Цв. металлургия, 1959, № 3, 123.
142. Н. Я. Федотова, П. С. Титов, Там же, 1960, № 5, 126.
143. A. Graham, S. Heiman, N. Pinkerton, Plating, 36, 148 (1949).
144. R. Нагг, A. Cafferty, Metal Finish., 56, 55 (1958).
145. Б. С. Красиков, ЖПХ, 30, 799 (1957).
146. Б. С. Красиков, Ю. Д. Грин, ЖПХ, 32, 837 (1959).
147. Н. П. Федотьев, Е. Г. Круглова, П. М. Вячеславов, ЖПХ, 32, 2014 (1959).
148. C. Faust, Trans. Electroch. Soc., 78, 383 (1940).
149. В. Л. Хейфец и А. Л. Ротинян, ДАН, 82, 423 (1952).
150. А. И. Красовский, Труды IV Совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 530.
151. Н. А. Изгарышев, Н. С. Титов, Д. В. Степанов, ЖРФХО, 49, 579 (1917).
152. Н. А. Изгарышев, ЖРФХО, 50, 225 (1920).
153. Н. А. Изгарышев, К. С. Пономарева, ЖРФХО, 50, 245 (1920).
154. Н. А. Изгарышев, Труды II конф. по коррозии металлов, 1, 45 (1940).
155. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 23, 819 (1949).
156. А. Н. Фрумкин, ДАН, 85, 373 (1952).
157. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, ЖФХ, 22, 805 (1948).
158. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, ЖФХ, 23, 209 (1949).
159. М. А. Лошкарев, ДАН, 72, 729 (1950).
160. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, ЖФХ, 26, 731 (1952).
161. А. А. Крюкова, М. А. Лошкарев, ДАН, 81, 1097 (1951).
162. М. А. Лошкарев, В. Сотникова, А. А. Крюкова, ЖФХ, 21, 219 (1947).
163. В. Сотникова, М. А. Лошкарев, ЖОХ, 20, 755 (1950).
164. Н. Т. Ваграмян, А. Т. Ваграмян, ЖФХ, 23, 78 (1949).
165. Л. Ванюкова, Б. Кабанов, ЖФХ, 14, 1620 (1940).
166. В. В. Михайлов, Усп. химии, 20, 194 (1951).
167. Д. Н. Грицан, Д. С. Шун, Б. М. Булгаков, ЖФХ, 29, 953 (1955).
168. А. И. Левин, Е. И. Укше, В. С. Колеватова, ЖФХ, 28, 116 (1954).
169. А. Т. Ваграмян, ДАН, 27, 805 (1940).
170. А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева, ЖФХ, 24, 1252 (1950).
171. См.⁶⁸.
172. М. А. Лошкарев, М. П. Гречухина, ЖФХ, 24, 1502 (1950).

173. Н. Т. Кудрявцев, К. М. Тютина, Н. Т. Барабошкина, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **26**, 113 (1959).
174. Н. Т. Кудрявцев, К. М. Тютина, Р. Г. Головчанская, Труды совещ. по вопр. влияния поверх.-акт. веществ, Вильнюс, 1957.
175. А. Л. Ротинян, В. Л. Хейфец, Е. С. Козич, О. П. Калганова, ДАН, **88**, 301 (1953).
176. А. Л. Ротинян, В. Л. Хейфец, Цветные металлы, **12**, 23 (1954).
177. В. Л. Хейфец, Е. С. Козич, О. М. Данилович, ДАН, **113**, 138 (1957).
178. В. Л. Хейфец, А. Л. Ротинян, О. П. Калганова, П. Г. Левенфиш, ЖПХ, **34**, 1519 (1961).
179. О. Есин, А. Балабай, ЖФХ, **5**, 802 (1934).
180. О. Есин, ЖФХ, **6**, 795 (1935).
181. О. Есин, А. Балабай, А. Матанцев, ЖФХ, **6**, 1071 (1935).
182. О. Есин, Б. Альфимова, ЖОХ, **5**, 1331 (1935).
183. О. Есин, А. Матанцев, ЖФХ, **8**, 326 (1936).
184. О. Есин, Б. Беклемишева, А. Матанцев, ЖОХ, **5**, 1383 (1935).
185. О. Есин, Т. Беклемишева, ЖОХ, **6**, 1602 (1936).
186. В. Л. Хейфец, Л. С. Рейшахрят, Уч. записки ЛГУ, серия хим. наук, **1953**, № 169, 173.
187. В. Л. Хейфец, Л. С. Рейшахрят, Там же, **1959**, № 272, 40.
188. Ли Ун Сок, А. Л. Ротинян, Н. П. Федотов, Труды ЛТИ им. Ленсовета, **53**, 98 (1959).
189. А. Л. Ротинян, ЖФХ, **35**, 610 (1961).
190. Б. И. Скирстымонская, ЖПХ, **31**, 638 (1958).
191. А. Л. Ротинян, Е. Н. Молоткова, ЖФХ, **34**, 2336 (1960).
192. А. Л. Ротинян, Е. Н. Молоткова, ЖФХ, **35**, 158 (1961).
193. В. А. Ройтер, В. А. Юза, Е. С. Полуян, ЖФХ, **13**, 805 (1939).
194. В. А. Юза, Л. Д. Копыл, ЖФХ, **14**, 1074 (1940).
195. А. Л. Ротинян, В. Я. Зельдес, Э. Ш. Иоффе, Е. С. Козич, ЖФХ, **28**, 73 (1954).
196. А. Т. Ваграмян, Т. А. Фатуева, Ж. неорг. химии, **4**, 1281 (1959).
197. А. Т. Ваграмян, Т. А. Фатуева, ДАН, **135**, 1413 (1960).
198. А. Л. Ротинян, Е. Н. Молоткова, ЖПХ, **32**, 2502 (1959).
199. Б. И. Скирстымонская, М. Ф. Лантратов, ЖПХ, **33**, 1552 (1960).
200. Б. И. Скирстымонская, М. Ф. Лантратов, ЖПХ, **33**, 1128 (1960).
201. М. Ф. Скалозубов, А. С. Власова, Изв. Новочеркасского инд. ин-та, **4**, 15 (1940).
202. Ли Ун Сок, Канд. диссерт., ЛТИ им. Ленсовета, 1957.
203. А. Г. Печерская, В. В. Стендер, ЖПХ, **23**, 920 (1950).
204. А. Л. Ротинян, В. Я. Зельдес, ЖПХ, **23**, 717 (1950).
205. А. Л. Ротинян, В. Я. Зельдес, ЖПХ, **23**, 936 (1950).
206. В. Л. Хейфец, А. Л. Ротинян, ЖОХ, **24**, 930 (1954).
207. В. Л. Хейфец, А. Л. Ротинян, Т. М. Овчинникова, ЖПХ, **28**, 480 (1955).
208. А. И. Левин, С. А. Пушкирева, ЖПХ, **31**, 1040 (1958).
209. Е. С. Головина, Канд. диссерт., Моск. ин-т цвет. мет. и золота, 1955.
210. Н. Я. Федотова, П. С. Тигов, Изв. ВУЗов, Цв. металлургия, **5**, 126 (1960).
211. Н. В. Коровин, ЖФХ, **34**, 1351 (1960).
212. Т. А. Фатуева, А. Т. Ваграмян, ДАН, **128**, 773 (1959).
213. А. И. Данилова, В. И. Данилов, Е. З. Спектор, Проблемы металловедения и физики металлов, **3**, 363 (1952).
214. В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, ДАН, **109**, 586 (1956).
215. Б. И. Скирстымонская, ЖПХ, **36**, 807 (1963).
216. Б. С. Красиков, В. В. Сысоева, ДАН, **114**, 826 (1957).
217. М. Г. Смирнова, В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, Труды Новочеркасского полит. ин-та, **34**, 69 (1956).
218. В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, ДАН, **113**, 1098 (1957).
219. С. В. Горбачев, Р. М. Васенин, ЖФХ, **28**, 1928 (1954).

Ленинградский текстильный ин-т
им. С. М. Кирова