

УДК 541.13

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Б. Н. Кабанов, И. И. Астахов и И. Г. Киселева*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1813
II. Термодинамическая возможность разряда щелочных ионов . . . . .	1814
III. Объяснение некоторых непонятных явлений с помощью представления о внедрении . . . . .	1815
IV. Экспериментальное исследование внедрения . . . . .	1818
V. Механизм внедрения . . . . .	1823
1. Перенапряжение внедрения . . . . .	1823
2. Разрыхление и распыление катодов . . . . .	1825

## I. ВВЕДЕНИЕ

Щелочные металлы выделяются на катодах при столь отрицательных потенциалах, что достижение их в водных растворах невозможно из-за выделения водорода даже при использовании электродов из металлов с высоким перенапряжением водорода (свинец, ртуть). Максимальные из достигаемых в обычных условиях эксперимента потенциалы оказываются примерно на 1 В положительнее равновесных потенциалов щелочных металлов. Однако, если в качестве катода используется жидкая ртуть, разряд щелочных ионов на катоде становится возможным и при не слишком отрицательных потенциалах вследствие сдвига потенциала разряда в положительную сторону. Это явление известно, оно давно используется в промышленности и в течение более ста лет изучается физико-химиками. Причиной этого сдвига является сильное химическое взаимодействие между щелочными металлами и ртутью с образованием амальгам. Электролизом водных растворов были получены амальгамы не только щелочных и щелочно-земельных металлов и аммония, но также и некоторых органических щелочных катионов, например, тетраметиламмония<sup>1, 2</sup>.

Большое изменение свободной энергии при образовании амальгам является решающим фактором, определяющим возможность разряда щелочных ионов из водных растворов на ртути. Высокое перенапряжение водорода на ртути, способствующее увеличению доли тока, идущего на выделение щелочного металла, и большая скорость конвективного переноса щелочного металла в глубину жидкого катода (и, вместе с тем, большая скорость образования амальгамы) облегчают реальную возможность разряда щелочного катиона и обеспечивают практическое использование этого явления. Именно поэтому оно и изучено, в основном, только для случая разряда на жидком ртутном катоде.

Многочисленными экспериментальными исследованиями было показано, что скорость разряда щелочных ионов на ртути очень велика<sup>3-9</sup>. Измерить ее оказалось возможным лишь в последнее время с использо-

ванием методов фарадеевского импеданса<sup>10</sup> и фарадеевского выпрямления<sup>11</sup>. Оказалось, что величины плотностей тока обмена ионов щелочных металлов на амальгамах составляют 0,1—0,2 А/см<sup>2</sup>.

## II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ РАЗРЯДА ЩЕЛОЧНЫХ ИОНОВ

Сильное химическое взаимодействие со щелочными металлами не является привилегией только ртути. Известно, что щелочные металлы, занимающие первую подгруппу Периодической системы, очень активно реагируют с рядом элементов, причем тем активнее, чем сильнее выражены металлоидные свойства данного элемента. Конечно, нужно учитывать, что вообще при образовании интерметаллических соединений часто решающим фактором оказывается не энергия взаимодействия между атомами, образующими соединение, а другие факторы, например, размерные соотношения между вступающими в реакцию атомами или концентрация свободных электронов в образовавшемся металлическом соединении. Однако, если взаимодействие между образующими соединением атомами сильно, как, например, в случае золота и щелочного металла, то решающим фактором, определяющим структуру и свойства интерметаллического соединения, становится, как правило, именно величина взаимодействия между атомами<sup>12</sup>. Этим объясняется то, что со многими металлами щелочные металлы образуют прочные интерметаллические соединения, похожие по своим свойствам на амальгамы.

Поведение атомов при образовании соединений можно характеризовать, например, электроотрицательностью по Паулингу<sup>13</sup>. Чем больше разница электроотрицательностей двух элементов, тем сильнее взаимодействие между ними, тем больше процент ионности образующейся связи. В табл. 1 приводятся значения электроотрицательностей, взятые из работы<sup>14</sup>. Эти значения получены, как правило, термохимическими методами.

ТАБЛИЦА 1

Элементы	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au	Zn	Cd
Электроотрицат.	0,95	0,9	0,8	0,8	0,75	1,8	1,9	2,3	1,6	1,7
Элементы	Hg	Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>4+</sup>	Bi				
Электроотрицат.	1,8	1,7	1,8	1,6	1,8	1,8				

Как видно из табл. 1, электроотрицательность ртути не больше, чем электроотрицательность многих других металлов. Следовательно, эти металлы могут взаимодействовать со щелочными не слабее, чем ртуть.

Исследованию взаимодействия щелочных металлов с другими металлами посвящено значительное число экспериментальных работ. Среди них имеются работы, в которых измерялась э. д. с. цепи, образованной из сплава, в состав которого входит щелочной металл, и одним из компонентов этого сплава. Однако эти исследования проводились, как правило, при высоких температурах, при которых эти сплавы находятся в жидком состоянии. Хауффе и Вьерк<sup>15, 16</sup>, а также Алабышев, Морачевский и другие<sup>17-20</sup> исследовали большую группу металлов (Cd, Tl, Hg, Sn, Pb и т. д.). Анализ этих экспериментальных данных показывает, что при температурах 300—600° некоторые металлы (например, Cd, Tl) взаимодействуют со щелочными металлами сильнее, чем ртуть, а другие (например, Sn, Pb) так же, как ртуть или немного слабее. Для того, чтобы на основании этих экспериментальных данных установить, как велико

будет взаимодействие при комнатной температуре, нужно знать температурные зависимости теплостей сплавов. Таких данных в настоящее время нет. Здесь следует учитывать то обстоятельство, что соединения, образующиеся при комнатной температуре, могут диссоциировать при более высоких температурах. Следовательно, на основании результатов этих и аналогичных им работ нельзя сделать окончательных выводов о возможной величине энергии взаимодействия между этими металлами при комнатной температуре.

Известны две серии старых работ (школы Габера<sup>21, 22</sup> и Кремманна с сотрудниками<sup>23-29</sup>), посвященных изучению потенциалов сплавов, в состав которых входят щелочные металлы. Опыты проводились в органических растворах электролитов при комнатной и более низких температурах. Результаты этих двух серий работ хорошо согласуются между собою, однако измерения Кремманна с сотрудниками отличаются более высокой точностью и охватывают большее количество различных металлов. Некоторые результаты работ Кремманна с сотрудниками даны в табл. 2. В ней приведены потенциалы наиболее благородных из обнаруженных этими авторами интерметаллических соединений. Потенциалы даны относительно чистого щелочного металла и фактически равны максимальной величине смещения в положительную сторону потенциала катодного выделения щелочного металла на электроде.

Как видно из табл. 2, снижение потенциала разряда Na и K на электродах из Sn, Pb, Zn и Cd превышает по величине 1 V, что делает вполне возможным осаждение щелочных металлов из водных растворов на соответствующих электродах.

Таким образом, по этим данным можно сделать вывод, что с точки зрения термодинамики процесса ртуть не имеет преимуществ по сравнению с рядом других металлов. Можно ожидать, что и на других металлах при определенных условиях будет происходить разряд щелочных ионов из водных растворов.

### III. ОБЪЯСНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕПОНЯТНЫХ ЯВЛЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВНЕДРЕНИИ

До последних лет не было опубликовано экспериментальных работ, в которых бы прямым путем доказывалась возможность разряда щелочных ионов из водных растворов на твердых катодах. Однако имелись косвенные указания на возможность этого процесса. В электрохимии известен ряд удивительных явлений, наблюдающихся при катодной поляризации твердых электродов в водных растворах, содержащих щелочные ионы. Удовлетворительное объяснение этим явлениям можно дать, только допустив возможность внедрения щелочных атомов в твердые электроды. Осаждение щелочных металлов на твердых металлических электродах с образованием интерметаллических соединений, сопровождающееся проникновением щелочных металлов внутрь электродов, было названо электрохимическим внедрением щелочных металлов<sup>30</sup>.

На рубеже XIX и XX веков Бредиг и Габер<sup>31, 32</sup> обнаружили и исследовали катодное распыление свинца, олова, ртути, таллия и висмута. Они установили, что этот процесс хорошо воспроизводится лишь в том случае, когда в составе электролита имеются ионы щелочных металлов. Во всех случаях распылению предшествует разрыхление электро-

ТАБЛИЦА 2

	Cd	Sn	Pb	Zn
Na	1,4	1,2	1,5	1
K	1,8	1,2	1,5	1,1

дов. В дальнейшем Габер и Зак<sup>21</sup>, а затем Зак<sup>22</sup> более подробно исследовали катодное распыление свинца и олова, и для объяснения этого явления предположили возможность разряда на электроде щелочных ионов. В объяснение механизма явления авторы глубоко не вдавались.

После исследований Габера и Зака в течение почти полувека не появилось ни одной работы по катодному распылению свинца, и только в 1953 г. Зальцберг<sup>33-35</sup> вновь исследовал закономерности этого явления. Он также обнаружил, что катодное распыление происходит устойчиво и воспроизводимо лишь тогда, когда в растворе имеются щелочные катионы, но не смог этому явлению дать правильного объяснения. Ангерштейн<sup>36</sup> доказала, что разрыхление свинца в кислотах, наблюдавшееся в отдельных случаях как в работах школы Габера, так и Зальцбергом, происходит в результате наличия в кислоте примесей щелочных металлов.

Кабанов и сотрудники<sup>37-39</sup> обнаружили катодную сверхактивацию алюминия и магния в щелочах и объяснили ее предположением о катодном образовании поверхностного соединения Al или Mg со щелочным металлом. Предположение было обосновано зависимостью сверхактивации от природы катиона (от лития до тетраметиламмония). Антропов с сотрудниками<sup>20</sup>, изучая электровосстановление ацетона в щелочных растворах, обнаружил аномалии выхода по току на ряде твердых катодов, причем эти аномалии носили такой же характер, как и при использовании амальгамных катодов. Для объяснения полученных результатов авторы предположили, что при катодной поляризации на поверхности электродов из свинца, олова, цинка и кадмия образуются интерметаллические соединения между щелочным металлом и металлом катода.

Авторы работы<sup>41</sup>, изучая электроосаждение цинка из сернокислых растворов, обнаружили, что когда в растворе имеются щелочные ионы, выход цинка по току уменьшается. Они предположили, что это происходит потому, что на электроде совместно с ионами цинка начинают осаждаться ионы щелочного металла \* с образованием соответствующих интерметаллических соединений.

При измерении перенапряжения водорода на разных металлах в щелочах неоднократно наблюдались непонятные явления: медленное изменение перенапряжения во времени, гистерезис, повышенный наклон прямых зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока<sup>42-45</sup>. Абсолютная величина перенапряжения водорода (или скорость выделения водорода при данном потенциале) в щелочах очень часто сильно зависит от трудно уловимых различий в условиях опыта. Описание этих странных явлений не всегда попадало в печать, если они не имели отношения к ставившимся в работах задачам, так как казались вызванными несущественными, случайными причинами. Часто подобные явления исследователи объясняли влиянием случайных факторов<sup>43-45</sup>. С такой точки зрения, например, найденный в прежних работах электрохимический механизм разложения амальгам<sup>46</sup> был приписан и случайным факторам и полученные раньше результаты измерений перенапряжения водорода в щелочах на ртути и на разбавленных амальгамах были недавно пересмотрены<sup>47-49</sup>, хотя до сих пор не объяснено, почему наблюдаемые в щелочах осложнения не встречаются в такой же мере при работе с растворами кислот. Иногда изменение перенапряжения во времени объяснялось образованием поверхностных гидридов.

\* Поскольку здесь идет речь не о внедрении щелочного металла в цинковый катод, а о соосаждении щелочных ионов и ионов цинка, это явление представляет для обсуждаемой проблемы меньший интерес.

Несколько лет назад впервые было использовано предположение о внедрении щелочного металла для объяснения весьма странных кривых перенапряжения водорода в щелочи на цинке<sup>30</sup>. После этого объяснение было распространено на другие случаи выделения водорода в щелочах на твердых металлах.

Ход зависимости потенциала выделения водорода от логарифма плотности тока сильно зависит от способа измерения. В определенных условиях получают хорошо воспроизводимые прямые с наклоном 0,11—0,12 V. Для этого нужно, чтобы катодный потенциал электрода не превышал определенной величины и чтобы измерения проводились достаточно быстро. При медленном снятии кривой при достижении определенного потенциала начинается рост потенциала во времени (рис. 1). За десятки минут потенциал электрода сдвигается в сторону отрицательных значений на 0,2—0,3 V. После такой катодной поляризации наклон кривой сильно увеличивается. Наблюдается гистерезис. При снятии кривой в обратном направлении от больших поляризаций к меньшим, при достаточном уменьшении поляризации электрода происходит спад потенциала во времени при постоянном токе.

Было высказано предположение, что изменение потенциала выделения водорода во времени связано с образованием (в результате внедрения) или разрушением на поверхности катода интерметаллических соединений металла катода с атомами щелочного металла. Перенапряжение водорода на этих соединениях, как правило, выше, чем на чистом металле, по-видимому, из-за меньшей энергии адсорбции водорода. Свойства образующихся интерметаллических соединений меняются с изменением природы катиона. В соответствии с этим, перенапряжение водорода в щелочах зависит от природы щелочного катиона. Величина перенапряжения растет с ростом радиуса негидратированного катиона. Потенциал серебряного электрода при плотности тока  $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> после сильной предварительной катодной поляризации составляет для катионов Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> соответственно —1,42; —1,54; —1,56; —1,68; —1,72 V.

Наблюдающуюся зависимость перенапряжения водорода от природы катиона можно объяснить тем, что с природой катиона меняются и адсорбционные свойства интерметаллических соединений по отношению к атомам водорода.

С другой стороны, внедрение щелочного металла идет тем легче и быстрее, чем меньше собственный радиус иона, т. е. чем быстрее катион может диффундировать внутрь металла электрода. Поэтому литий внедряется быстрее всех, и литиевые интерметаллические соединения разлагаются быстрее других. Этот вывод сделан на основании результатов измерения времени установления постоянного значения потенциала электрода при выделении водорода. Время оказалось тем меньше, чем меньше радиус катиона.

В последнее время методом электронной микроскопии проведено изучение изменения структуры поверхности серебряных и цинковых электродов после катодной поляризации в растворах, содержащих ионы ш

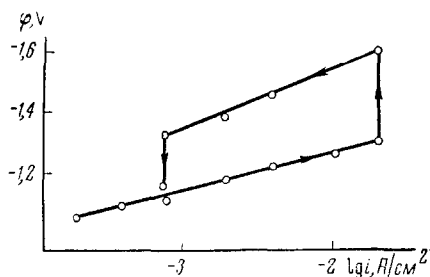


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода на серебре в 1 N NaOH

лочных металлов<sup>30, 50</sup>. На рис. 2 показана структура поверхности серебряного электрода после слабой 3-часовой поляризации, а на рис. 3 — после сильной поляризации. Как видно из рисунка, в результате сильной поляризации происходит разрыхление поверхности электрода. Аналогичные изменения происходят и на поверхности сильно поляризованных цинковых электродов. Интересным оказалось то обстоятельство, что серебряные электроды разрыхляются только в том случае, если их поверхность перед поляризацией травилась в концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Электроды же, поверхность которых перед поляризацией зачищалась стеклянным порошком или механически полировалась, не разрыхляются при этих условиях.

С целью обнаружения изменений структуры электрода в более глубоких его слоях, было проведено электронографическое исследование серебряных пленок, полученных напылением в вакууме и поляризованных катодно в растворе сульфата натрия. Было обнаружено, что слабо поляризованные пленки дают довольно четкую электронограмму с тонкими линиями (рис. 4). После сильной катодной поляризации линии на электронограмме принимают диффузный характер (рис. 5), что говорит об аморфизации пленок при поляризации.

Таким образом, в результате внедрения щелочных металлов происходит как разрыхление поверхности электродов, так, в некоторых случаях, и изменение структуры их приповерхностного слоя. Это обстоятельство необходимо учитывать электрохимикам, работающим со щелочными растворами.

Однако все эти объяснения не были вполне удовлетворительны, потому что само явление внедрения было непонятно из-за ряда имевшихся серьезных противоречий. Главное противоречие заключается в резком различии между весьма малой опытной скоростью внедрения щелочного металла и весьма большой скоростью, ожидаемой по ряду теоретических соображений и получаемой на опыте для процесса образования амальгам. Прежде чем объяснить это различие, остановимся на методах исследования внедрения щелочных металлов в твердые металлические электроды, и опытах, которые помогли утвердить сам факт существования внедрения щелочных металлов.

#### IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВНЕДРЕНИЯ

В качестве одного из методов исследования внедрения щелочных металлов в электроды был применен метод электрохимической мембраны<sup>50</sup>.

В этом методе щелочной металл пропускали через мембрану из цинковой фольги, поляризуемую с одной стороны. С этой целью применялись двойные электрохимические ячейки, аналогичные ячейкам, используемым в электрохимических работах при исследовании диффузии водорода через металлические мембраны (рис. 6). С одной стороны мембраны находился раствор щелочи и в течение длительного времени производилась катодная поляризация при различных плотностях тока, а с другой стороны — находился слабый раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , и производилось измерение pH этого раствора. Результаты измерения диффузии через мембраны толщиной 30 микрон ионов лития, калия, цезия и тетраметиламмония показали, что скорость внедрения первых двух ионов тем меньше, чем больше кристаллографический радиус, а ионы цезия и тетраметиламмония практически не диффундируют через мембрану. Эти результаты находятся в качественном соответствии с результатами измерений скорости внедрения различных ионов, определяемой по времени установления постоянного потенциала выделения водорода<sup>42</sup>.



Рис. 2

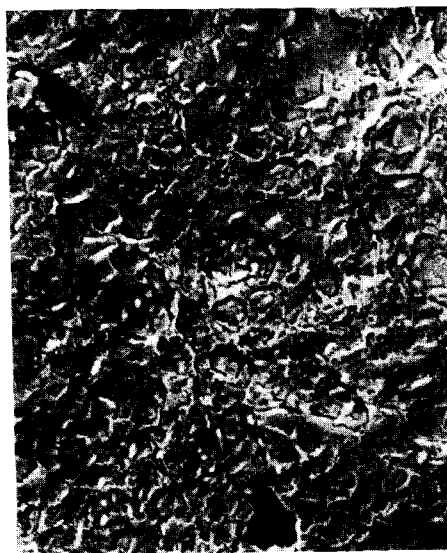


Рис. 3

Рис. 2 и 3. Электронные микрофотографии (22000 $\times$ ) поверхности серебряного электрода после поляризации в 1 *N* NaOH: рис. 2 — при  $\varphi = -1,1$  V против нормального водородного электрода (н.в.э.); рис. 3 — при  $\varphi = -1,5$  V (н.в.э.)

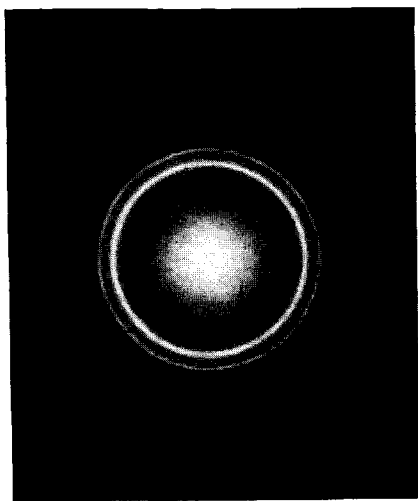


Рис. 4

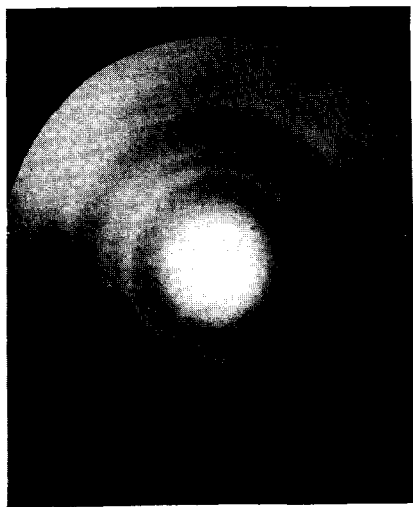


Рис. 5

Рис. 4 и 5. Электронограмма тонкой серебряной пленки после поляризации в 1 *N* Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: рис. 4 — при  $\varphi = -1,1$  V (н.в.э.); рис. 5 — при  $\varphi = -1,4$  V н.в.э.)

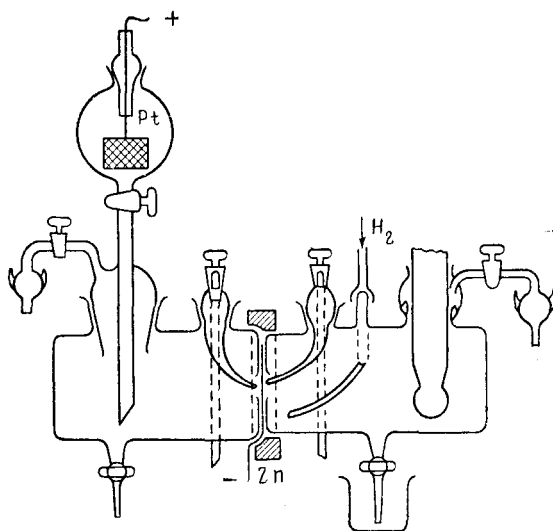


Рис. 6. Ячейка для измерения диффузии щелочного металла через цинковую мембрану

Оценка коэффициента диффузии калия через цинковую мембрану по результатам измерения временной зависимости скорости диффузии показала, что он такого же порядка величины, как и коэффициент самодиффузии цинка по границам кристаллических зерен.

На примере внедрения калия в цинк измеряли зависимость скорости внедрения от потенциала электрода. На рис. 7 по оси абсцисс отложен потенциал поляризации мембраны, а по оси ординат — логарифм количества продиффундировавшего через мембрану калия за 22 часа. Толщина мембраны равнялась 20  $\mu$ . Как видно из графика, с возрастанием потенциала мембраны скорость внедрения растет по экспоненциальному закону. При сдвиге потенциала мембраны на 0,35 В в отрицательную сторону скорость внедрения возрастает примерно в 100 раз.

В случае внедрения мы имеем дело со сложным, мало изученным видом диффузии — реактивной диффузией, в процессе которой происходит взаимодействие между диффундирующим веществом и средой. В частности, не известно, как различаются скорости объемной и граничной реактивной диффузии щелочных металлов в других металлах. Известно, однако<sup>51, 52</sup>, что скорость объемной самодиффузии в цинке при комнатной температуре примерно в  $5 \cdot 10^5$  раз меньше, чем скорость граничной самодиффузии. Скорее всего, скорости объемной и граничной гетеродиффузии различаются не менее сильно, чем скорости самодиффузии, поскольку это различие обусловлено, в основном, различием в строении границ кристаллических зерен и их объема. Следовательно, перенос внедряющегося щелочного ме-

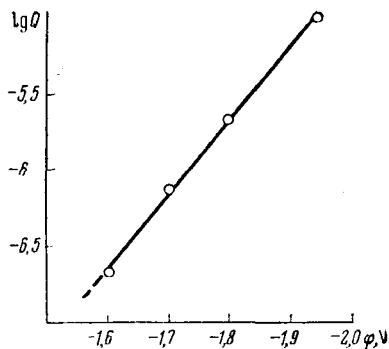


Рис. 7. Зависимость логарифма количества калия ( $Q$ ), продиффундировавшего за 22 часа через цинковую мембрану толщиной 20  $\mu$  от потенциала поляризации мембраны в 1 N КОН



талла через мембрану при комнатной температуре должен осуществляться исключительно по границам кристаллических зерен. Сопоставляя результаты измерений скорости внедрения по диффузии щелочных ионов через мембрану и по времени установления постоянного потенциала при выделении водорода нужно, следовательно, учесть тот факт, что на основании измерения диффузии можно судить только о скорости внедрения в местах выхода на поверхность границ кристаллических зерен. Так как границы зерен занимают небольшую часть поверхности электрода, естественно, что этот процесс практически не может вызвать заметного повышения водородного перенапряжения. Закрытие всей поверхности электрода интерметаллическим соединением и установление, вследствие этого, во времени, высокого перенапряжения водорода происходит в результате внедрения щелочного металла в поверхность кристаллических зерен (хотя бы и на очень малую глубину). Скорости этих двух процессов внедрения должны сильно различаться.

Разрыхление поверхности происходит, как показали опыты, в самом процессе поляризации. Это сильно затрудняет трактовку результатов по измерению водородного перенапряжения на твердых электродах в растворах, содержащих щелочные катионы, так как здесь постоянно действуют по меньшей мере два противоположных фактора. С одной стороны, это образование интерметаллического соединения, приводящее к повышению потенциала электрода (при постоянной плотности тока), а с другой, — разрыхление поверхности электрода, приводящее к понижению водородного перенапряжения. В отдельных случаях наблюдается в процессе внедрения не подъем, а снижение потенциала. Здесь уже нельзя было однозначно решить, за счет какого процесса произошло это изменение потенциала. Не исключено, во всяком случае, что на некоторых интерметаллических соединениях водородное перенапряжение не больше, а меньше, чем на чистом металле.

Непосредственное изучение процесса внедрения и изучение свойств образующихся интерметаллических соединений связано с рядом затруднений. Прежде всего напомним, что катодное внедрение щелочного металла в водных растворах всегда идет одновременно с выделением водорода, причем скорость последнего процесса на несколько порядков больше скорости внедрения. Трудность исследования таких систем состоит еще в том, что образующиеся соединения часто неустойчивы и с прекращением поляризации электрода быстро разлагаются водой. Это не дает возможности исследовать их обычными аналитическими методами. Весьма подходящим для этого случая оказался метод осциллографического снятия кривых  $\varphi - t$  (потенциал — время), или кривых заряжения<sup>53</sup>.

Кривая  $\varphi - t$  дает возможность проследить за ходом изменения потенциала электрода после выключения тока или после изменения направления тока. По характеру кривой можно судить, протекают ли на электроде в данной области потенциалов какие-то процессы или нет.

Оказалось, что если снимать кривую  $\varphi - t$  без предварительной катодной поляризации электрода в щелочи, то наблюдается быстрое монотонное изменение потенциала, а емкость электрода, вычисленная по этой кривой, равна емкости двойного электрического слоя. Если же электрод поляризовать катодно в течение 30 минут в растворе щелочи при потенциале, например, — 1,6 V и только после этого снять кривую  $\varphi - t$ , то на анодной кривой  $\varphi - t$  обнаруживается площадка (рис. 8). Если за тем снова включить катодную поляризацию, то можно получить кривую роста катодного потенциала, на которой также имеется площадка (задержка потенциала). Примеры анодных и катодных кривых  $\varphi - t$  пока-

заны на рис. 9. На кривых ясно видны задержки спада и роста потенциала. Наличие задержек на катодных кривых  $\varphi-t$  связывают с образованием интерметаллических соединений, а на анодных — с их разложением. По положению задержек можно определить важную характеристику интерметаллических соединений — их равновесные потенциалы. Значения равновесных потенциалов лежат между значениями начала

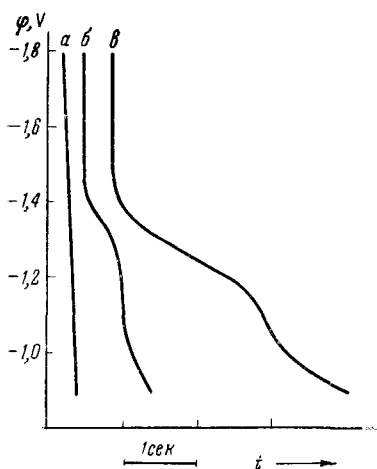


Рис. 8. Анодные кривые потенциал — время на Pb в 1 N NaOH  $i_a = 5 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. а —  $t_k = 1$  мин.; б —  $t_k = 15$  мин.; в —  $t_k = 30$  мин.

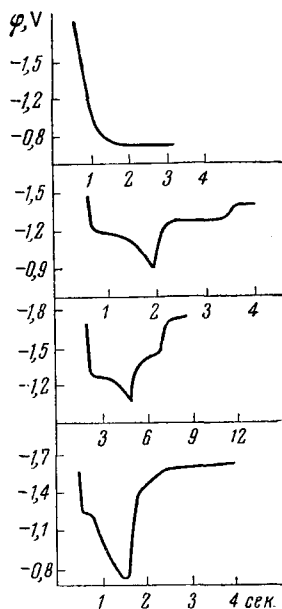


Рис. 9. Анодные и катодные кривые потенциал — время в 1 N LiOH после поляризации при  $\varphi_k = -1,6$ : а — Cd ( $t_k = 1$  мин.); б, в, г — Ag, Cd, Pb ( $t_k = 30$  мин.)

катодной и анодной задержек. В табл. 3 приводятся измеренные потенциалы задержек и вычисленные из них значения равновесных потенциалов интерметаллических соединений серебра, кадмия, свинца и цинка с литием <sup>53</sup>.

ТАБЛИЦА 3

Потенциал	Ag	Cd	Pb	Zn
Катодной задержки	-1,30	-1,40	-1,40	-1,45
Анодной задержки	-1,28	-1,27	-1,28	(-1,35)
Равновесный	-1,29	-1,33	-1,34	(-1,40)

Наличие задержек на кривых  $\varphi-t$ , бесспорно, свидетельствует о протекании на электроде при этих потенциалах электрохимических процессов. Однако нужно доказать, что эти процессы действительно являются процессами образования и разложения интерметаллических

соединений, и что найденные равновесные потенциалы действительно относятся к интерметаллическим соединениям. На основании одних кривых заряжения этого утверждать было бы нельзя. При катодной поляризации можно ожидать и образования соединений металла электрода с водородом — гидридов<sup>54</sup>.

На таких металлах, как железо или никель, которые отличаются способностью сильно адсорбировать водород, электрохимическое образование поверхностных гидридов, возможно, имеет место. Но цинк, кадмий и свинец относятся к металлам, для которых гидриды не были получены. Известно, что эти металлы, на которых водород выделяется с большим перенапряжением, подобно ртути, весьма мало адсорбируют на своей поверхности атомарный водород<sup>55</sup>. В этом случае, катодное образование гидридов в заметных количествах мало вероятно, а в количествах порядка мономолекулярного слоя исключено. Напротив, интерметаллические соединения свинца, цинка, кадмия и серебра со щелочными металлами хорошо известны. Они получают химическим путем или при электролизе в расплавах на жидких катодах.

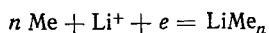
Прямым доказательством того, что эти задержки связаны с образованием и разложением интерметаллических соединений, явилось сопоставление равновесных потенциалов, вычисленных из этих задержек, с потенциалами интерметаллических соединений, полученных термическим сплавлением. Это было сделано на примере ряда соединений как в неводном, так и в водных растворах. Оказалось, например, что равновесный потенциал  $\text{NaPb}_3$ , полученного термическим сплавлением свинца с натрием, соответствует равновесному потенциалу, найденному по кривой заряжения свинца в растворе  $\text{NaOH}$ . Так была доказана идентичность интерметаллических соединений, образующихся термическим путем и при катодной поляризации.

На анодных кривых можно наблюдать иногда не одну, а две или три задержки. Это означает, что при катодной поляризации на электроде может получаться несколько интерметаллических соединений разного состава.

ТАБЛИЦА 4

Состав	$\varphi^0$	$\Delta F^0$	$F^0\text{LiMe}_n$	Состав	$\varphi^0$	$\Delta F^0$	$F^0\text{LiMe}_n$
$\text{LiAg}_n$	-1,29	30	-40	$\text{LiZn}_n$	(-1,4)	(32)	-38
$\text{LiCd}_n$	-1,33	30,5	-39,5	$\text{NaHg}_5$	-1,92	44,2	-18,35
$\text{LiPb}_n$	-1,34	31	-39	$\text{NaHg}_2$	-2,0	46	-16,48

Если принять, что в образующихся соединениях на одну молекулу интерметаллического соединения приходится один атом щелочного металла, то, зная стандартные потенциалы образующихся соединений можно вычислить стандартные свободные энергии процессов их образования  $\Delta F^0$  по реакции внедрения:



и свободную энергию этих соединений.

В табл. 4 приведены вычисленные таким способом значения свободной энергии литиевых соединений; для сравнения приведены также данные для  $\text{NaHg}_5$  и  $\text{NaHg}_2$ .

## V. МЕХАНИЗМ ВНЕДРЕНИЯ

### 1. Перенапряжение внедрения

Несмотря на убедительность установленных отдельных фактов, показывающих существование внедрения щелочных металлов в твердые электроды в водных растворах, все попытки объяснить поведение электродов в щелочах внедрением не могли иметь успеха без устранения упомянутого выше основного противоречия, касающегося, главным образом, большой величины перенапряжения внедрения. Откуда может быть высокое перенапряжение выделения щелочного металла, если, например, на ртутных катодах в щелочных растворах хлоридов он выделяется с незначительным перенапряжением, а в расплавах и того легче? Как видно из табл. 4, при внедрении в твердые металлы образуются более прочные соединения, чем амальгамы щелочных металлов. Поэтому можно ожидать, что электрохимическая стадия реакции внедрения будет протекать, во всяком случае, не медленнее, чем реакция электрохимического образования амальгам. А если бы внедрение в твердые металлы шло с большой скоростью, превышающей, как в случае ртути, скорость выделения водорода, то за 30—60 минут должен был бы образоваться не один монослой соединения, а в  $10^5$  раз больше. Далее, при снижении катодной поляризации разложение соединения происходит весьма быстро, в сотни тысяч раз быстрее, чем внедрение в чистый металл.

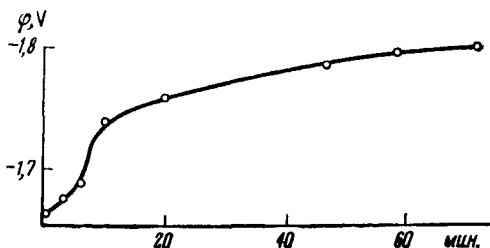


Рис. 10. Рост перенапряжения водорода на свинце в 1 N CsOH при постоянной плотности тока  $i_d = 3 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>

Используя данные по росту во времени перенапряжения водорода, можно получить сведения о скорости реакции катодного внедрения. Действительно, если допустить, что достижение во времени предельного значения величины перенапряжения водорода связано с образованием одного монослоя соединения, то можно оценить среднюю величину скорости внедрения на свежем электроде. Такой расчет, естественно, дает возможность оценить лишь порядок величины скорости реакции. Перенапряжение водорода на свинце в 1 N CsOH достигает предельной величины за время катодной поляризации в течение 60 минут (рис. 10). Рассчитанная отсюда при помощи экстраполяции средняя плотность тока внедрения щелочного металла в чистый свинец при  $\phi = -1,3$  В равна примерно,  $10^{-10}$  А/см<sup>2</sup>. Это означает, что процесс внедрения идет с исключительно большим перенапряжением. О медленности внедрения говорит и то, что после кратковременной катодной поляризации электрода анодная осциллографическая кривая заряжения не имеет задержки. Анодную задержку можно обнаружить лишь после продолжительной катодной поляризации, например, в течение 30 минут<sup>53, 56</sup>.

Одним из методов измерения скорости реакции в электрохимии служит снятие кривых перенапряжения  $\phi - \lg i$ . Для процесса внедрения щелочных металлов такие кривые были сняты на термически полученном соединении свинца с натрием (рис. 11). Измерения показали, что ток обмена натрия на сплав оказался порядка  $10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>.

Для электрода из чистого металлического кадмия зависимость скорости реакции анодного разложения полученного при предварительной катодной поляризации интерметаллического соединения от потенциала была найдена из серии кривых заряжения. Был снят ряд анодных кривых заряжения, причем плотность анодного тока менялась в интервале  $10^{-4} - 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>. Потенциал анодной задержки менялся с изменением плотности анодного тока. По этим данным была построена кривая  $\varphi - \lg i$  для процесса на электроде из металлического кадмия (рис. 12). Величина тока обмена реакции и в этом случае была  $\sim 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>.

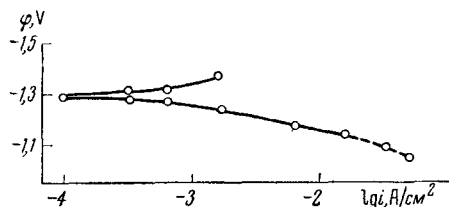


Рис. 11. Поляризационная кривая разложения интерметаллического соединения, полученная на готовом сплаве в 1 N NaOH

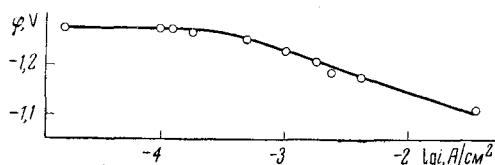


Рис. 12. Поляризационная кривая разложения интерметаллического соединения, полученная на кадмии в 1 N NaOH

Таким образом, даже учитывая, что допущение, сделанное при оценке величины скорости реакции внедрения на свинце является очень грубым, можно сказать, что скорость внедрения в свежий свинцовый электрод и скорость внедрения в предварительно катодно поляризованный свинец или в сплав свинца с натрием различаются на много порядков (приблизительно на семь порядков).

Выше, на основании литературных данных, был сделан вывод о том, что с точки зрения термодинамики и электрохимической кинетики процесса ртуть не должна иметь преимуществ по сравнению с целым рядом других металлов. Можно было предположить, что основным препятствием для быстрого протекания процессов осаждения щелочных металлов на твердых электродах может являться различие в структуре жидких и твердых металлов. Действительно, при разряде щелочных ионов на жидком ртутном катоде, вследствие наличия свободного объема между атомами жидкости, не возникает затруднений, связанных с проникновением щелочных ионов в катод. Твердые металлы — свинец, серебро, цинк и др., имеют плотнейшую упаковку атомов. Все интерметаллические соединения их со щелочными металлами образованы по типу замещения. Диффузия как в этих металлах, так и в их интерметаллических соединениях протекает путем обмена атомов металла с вакансиями в кристаллической решетке. Следовательно, диффузия щелочного металла в глубину твердого электрода может происходить только по вакансионному механизму<sup>56</sup>.

С другой стороны, если принять, как это часто делают, что энергия взаимодействия иона в металле со своим окружением пропорциональна координационному числу иона, то оказывается, что в энергетическом отношении наиболее выгодным является переход разряжающегося щелочного иона в вакансию на поверхности электрода, так как при этом его координационное число равно 9. Для сравнения можно указать, что координационное число иона, перешедшего на плоскую поверхность электрода, равно 3, а координационное число иона, перешедшего на край ступени (недостроенной кристаллической плоскости) или винтовой дис-

локации, равно 5 или 6. Так как равновесные потенциалы щелочных металлов примерно на 1,5 V отрицательнее, чем потенциал электрода при внедрении щелочных металлов, очевидно, что щелочной ион, перешедший на плоскую поверхность твердого электрода, с большей вероятностью перейдет назад в раствор, чем удержится на поверхности электрода или продиффундирует по ней до такого места, где возникнет максимальное количество связей между ним и атомами электрода. Таким местом и является, как говорилось выше, вакансия на плоскости. Конечно, имеется вероятность того, что щелочной ион, перешедший в вакансию, также перейдет обратно в раствор, однако, среднее время пребывания его на электроде будет тем больше, чем крепче он связан с электродом. Следовательно, для иона, перешедшего в вакансию, имеется максимальная вероятность того, что он не уйдет назад в раствор, а обменяется местами с другой вакансией, продиффундировавшей из глубины электрода, и, таким образом, будет далее внедряться в электрод.

Выше говорилось о том, что электрохимическая стадия реакции внедрения должна быть быстрой, следовательно, она не определяет скорости всей реакции. Из этого следует, что уже при потенциалах, немного отрицательнее равновесного потенциала интерметаллического соединения, все имеющиеся на поверхности электрода вакансии должны быть заняты щелочным металлом. Таким образом, характер явлений, протекающих на твердом электроде при внедрении в него щелочных ионов, определяется взаимодействием двух факторов. С одной стороны,— это увеличение концентрации щелочного металла в приповерхностном слое электрода в результате внедрения. Скорость этого процесса определяется количеством вакансий на поверхности электрода, которое, как увидим ниже, может зависеть от потенциала электрода. С другой стороны,— это диффузия щелочного металла в глубину электрода, скорость которой в значительной степени может зависеть от структуры электрода. Следовательно, ход всего процесса внедрения щелочных металлов, в отличие от хода большинства других электрохимических реакций, определяется не только процессами, протекающими непосредственно на поверхности электрода, но и зависит, в значительной степени, от структурных особенностей металла электрода. До тех пор, пока скорость диффузии внедрившегося щелочного металла в глубину электрода остается меньше, чем скорость его внедрения в поверхность, концентрация щелочного металла в приповерхностном слое электрода увеличивается. При этом сначала образуется твердый раствор интерметаллического соединения в металле электрода, затем, когда концентрация щелочного металла достигает значения, соответствующего составу интерметаллического соединения, с некоторой скоростью происходит перестройка кристаллической решетки, и при дальнейшем увеличении концентрации образуется твердый раствор щелочного металла или соединения, более богатого щелочным металлом, в первоначально образовавшемся интерметаллическом соединении. Со временем щелочной металл диффундирует в глубину электрода. При этом увеличивается толщина слоя интерметаллического соединения<sup>50</sup>.

## 2. Разрыхление и распыление катодов

С явлением диффузии щелочного металла вглубь электрода тесно связано давно известное явление катодного разрыхления и распыления металлов. Механизм разрыхления поверхности электродов при внедрении нельзя считать окончательно выясненным. Ряд авторов предполагает, что разрыхление происходит в результате разложения образовав-

шегося интерметаллического соединения<sup>21, 22, 30, 36, 50</sup>. Вероятно, здесь существенно разложение соединения в интеркристаллитных прослойках. Возможно, что разложение соединения является следствием изменения условий поляризации на данном участке электрода, например, при образовании на нем пузырька водорода, экранирующего поверхность. Для разрыхления, очевидно, необходимо, чтобы в поверхностном слое электрода накопилось достаточное количество щелочного металла. Это может произойти в том случае, когда внедрившийся щелочной металл не слишком быстро отводится в глубину электрода. Возможно, распыление связано с тем, что внедрение происходит в основном по границам зерен. Если при быстром проникновении щелочного металла возникают напряжения, ослабляющие связь зерен между собой, то зерна металла электрода могут отделяться от электрода под флотирующим действием пузырьков водорода.

Серебряные электроды, которые механически полировались или защищались стеклянным порошком, имеют на поверхности слой сильно деформированного металла (наклёп) с повышенной диффузионной проницаемостью. Внедряющийся щелочной металл быстро диффундирует в глубину электрода, в поверхностном слое его не создается пересыщения щелочным металлом, и поэтому, очевидно, электрод не разрыхляется. Травление электрода в  $\text{HNO}_3$  приводит к растворению слоя наклепа, и поэтому при последующей катодной поляризации электрод разрыхляется.

Так как уже при потенциалах, мало отличающихся от равновесного потенциала реакции внедрения, все имеющиеся на поверхности вакансии заняты щелочным металлом, наличие зависимости скорости внедрения от потенциала означает, что с ростом потенциала растет концентрация вакансий на поверхности электрода. Попытку объяснить зависимость между структурными свойствами металлического электрода и потенциалом электрода сделал Полукаров<sup>57</sup>, предположивший, что связь между скоростью уменьшения количества дефектов в электролитическом осадке и потенциалом электрода обуславливается изменением поверхностного натяжения металла с изменением потенциала. Аналогичные представления были применены для объяснения процесса внедрения<sup>50</sup>. Энергия образования вакансий зависит от поверхностного натяжения металла, причем в первом приближении эту зависимость можно считать линейной. Чем меньше поверхностное натяжение, тем меньше энергия образования вакансий. По законам электрокапиллярности, с ростом катодного потенциала поверхностное натяжение металла электрода уменьшается, уменьшается энергия образования вакансий, растет их концентрация на поверхности, а, значит, растет скорость внедрения. Это объяснение наличия зависимости между потенциалом электрода и скоростью внедрения нельзя, по-видимому, считать единственно возможным, так как необходимо учитывать и тот факт, что, наряду с внедрением щелочных металлов, в водных растворах на электродах всегда протекает значительно более интенсивный процесс, — выделение водорода, который также может влиять на энергию образования вакансий.

Упомянутую выше аморфизацию напыленных серебряных пленок в результате катодной поляризации их в растворе, содержащем ионы щелочного металла, можно объяснить тем, что после внедрения щелочного металла и последующей его диффузии наружу в кристаллической решетке серебра осталось избыточное количество вакансий.

Количество вакансий на поверхности зависит от скорости их образования на поверхности и от скорости их подвода из более глубоких слоев металла. Свинец, в отличие от серебра, — это металл с низкой темпера-

турой плавления и сравнительно высоким коэффициентом самодиффузии, рекристаллизующийся при комнатной температуре. Поэтому мало вероятно, что внутри кристаллических зерен свинцового электрода имеется при комнатной температуре избыточное по сравнению с термодинамически равновесным количество вакансий. Основными «поставщиками» вакансий в этом случае должны быть поверхность, границы зерен и дислокации.

Как упомянуто выше, по мере закрытия поверхности электрода интерметаллическим соединением происходит повышение перенапряжения водорода. Вероятно, после закрытия всей поверхности перенапряжение водорода достигает своего предельного значения. При дальнейшей поляризации электрода слой интерметаллического соединения на поверхности электрода медленно утолщается, и одновременно происходит более быстрое проникновение соединения в глубину электрода по границам зерен. Если интерметаллическое соединение при катодной поляризации образовалось не только в моноатомном поверхностном слое, но и проникло в близлежащие слои металла, а затем на поверхности было разложено пропусканием анодного тока, то на поверхности электрода, а также в небольшом объеме вблизи поверхности (преимущественно по границам зерен и вблизи оставшейся в глубине неразложившейся фазы интерметаллического соединения) количество вакансий окажется увеличенным в огромное число раз. Такой электрод называется «разработанным». Из-за большого количества вакансий на нем облегчается процесс разряда катионов щелочного металла с образованием интерметаллического соединения и увеличивается скорость диффузии. В результате скорость процесса оказывается увеличенной на несколько порядков<sup>56</sup>.

В таком «разработанном» состоянии электрод может находиться лишь ограниченное время, пока избыточные вакансии не продиффундировали к местам их стока, после чего электрод снова приобретает свойства, характерные для исходного металла, а не соединения. В результате скорость процесса снова становится очень небольшой.

Следующие опыты подтверждают описанный механизм процесса внедрения. Электрод поляризовался 90 минут, после чего снималась анодная кривая  $\varphi - t$ . Тотчас же после этого на электрод снова задавалась катодная поляризация на 0,5 секунды и снова снималась анодная кривая  $\varphi - t$ , опять кратковременная катодная поляризация и т. д. Оказалось, что после 90-минутной поляризации с помощью кратковременных катодных поляризаций можно последовательно снять несколько анодных кривых с постепенно уменьшающейся длиной задержки потенциала. Это объясняется тем, что скорость диффузии натрия из глубины электрода недостаточно велика, чтобы при данной плотности анодного тока обеспечить наличие одной большой задержки при  $\varphi = -1,3$  В. Однако слой соединения на поверхности успевает за 0,5 сек. катодной поляризации частично восстановиться за счет разряда ионов натрия и диффузии натрия из глубины электрода. После 20-минутной катодной поляризации можно получить всего лишь одну анодную задержку, следующая анодная кривая заряжения оказывается уже без задержки потенциала. Это означает, что за 20 минут еще не успевает образоваться достаточно толстый слой интерметаллического соединения.

Анодный процесс разложения образовавшегося интерметаллического соединения характеризуется тем, что как в «разработанном» свинцовом электроде, так и в электроде из заранее приготовленного термическим сплавлением интерметаллического соединения атомы натрия диффундируют из глубины электрода к поверхности через слой интерметаллического соединения. Выше уже было указано, что такая диффузия должна



протекать значительно быстрее, чем диффузия этих же атомов в чистом металле электрода. Как следует из результатов экспериментов, действительно, на свежем свинцовом электроде (а не на сплаве) катодный процесс образования интерметаллического соединения протекает на несколько порядков медленнее, чем анодный процесс разложения образовавшегося при катодной поляризации интерметаллического соединения. Аналогичные результаты получаются с другими металлами электрода и с другими щелочными металлами<sup>56</sup>.

Результаты этих исследований показали, таким образом, что «равновесные» вакансии, зарождающиеся на поверхности металлического электрода или диффундирующие из глубины его, могут обеспечить протекание процесса внедрения лишь с

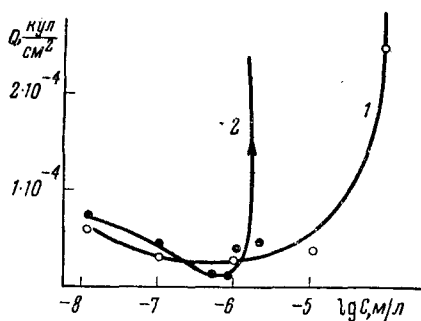


Рис. 13. Зависимость длины анодной задержки от концентрации 1 —  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 2 —  $\text{HgO}$  в 1 N NaOH

очень небольшой скоростью. Скорость эта оказалась для свинца порядка  $10^{-10}$  А/см². С заметной скоростью внедрение может происходить только при наличии большого числа избыточных по сравнению с «равновесной» концентрацией вакансий, которые могут доставляться на поверхность из более глубоких слоев электрода. Характерной особенностью процесса внедрения, следовательно, является то, что скорость внедрения определяется преимущественно состоянием металла в объеме (вблизи поверхности), что не обычно в электрохимии. Конечно,

факторы, влияющие только на состояние поверхности, и в этом случае играют некоторую роль. Однако их эффект ни в какое сравнение не идет с тем, какой получается за счет структурных изменений в объеме электрода. Анодная полировка и травление активируют поверхность и немного облегчают внедрение. Влияет на скорость внедрения и присутствие на поверхности электрода мышьяка, ртути, теллура. Действие их зависит от их концентрации в растворе. Введенные в раствор в количестве  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  М/л, они мешают внедрению, в больших количествах — способствуют внедрению вследствие соосаждения добавки с щелочным металлом (рис. 13).

Таким образом, скорость процесса внедрения щелочного металла в электрод определяется количеством дефектов в объеме металла катода, а факторы, действующие на состояние только поверхности электрода, например адсорбция отравителей, полировка и травление, гораздо меньше влияют на скорость процесса<sup>56</sup>.

\* \* \*

В заключение можно констатировать следующее. Электрохимии, работавшие на рубеже XIX и XX веков, предположили существование явления внедрения щелочных металлов в металлы электродов в водных растворах, но не смогли доказать его экспериментально, и большинству электрохимиков оно казалось мало вероятным. В последние годы время от времени появлялись сигналы о существовании внедрения щелочных металлов, так как без него не удавалось объяснить многие явления, наблюдавшиеся при катодной поляризации в присутствии щелочных катионов в растворе. Это было катодное электрохимическое рас-

пыление металлов, катодная сверхактивация алюминия и магния в щелочах, аномальное поведение свинцовых, оловянных, цинковых и кадмиевых электродов при катодном восстановлении ацетона, особенности перенапряжения водорода в щелочах, некоторые явления в гальваностегии и другие. Многие отклонения от ожидаемого хода катодных процессов в щелочных и нейтральных растворах прятались за эмпирические коэффициенты и практически найденные приемы подготовки электродов и не привлекли внимания, например, аналитиков-электрохимиков. Правда, в аналитической электрохимии, в гидроэлектрометаллургии и в гальваностегии, наряду с внедрением часто должно выступать смежное явление — соосаждение щелочных металлов с другими металлами, такими как Zn, Pb, Cd, Ag и др. Но при соосаждении не проявляется самая поразительная особенность внедрения — чрезвычайно высокое начальное перенапряжение процесса. Это перенапряжение создает ту кажущуюся невоспроизводимость явления, которая заставила большинство электрохимиков первой половины XX века отказаться от попыток дать обоснование представлению о катодном образовании интерметаллических соединений щелочных металлов с разными электродными металлами и объяснить его механизм. Действительно, Габер и другие 60 лет назад пытались исследовать это явление, но далеко в объяснение его механизма не продвинулись. Лишь быстрое развитие электрохимии и достигнутый в большой степени благодаря фундаментальным работам А. Н. Фрумкина чрезвычайно высокий уровень теории электрохимии и электрохимических методов, а также достижения физики твердого тела позволили в самое последнее время существенно продвинуться в этой области, открыть и в общих чертах объяснить удивительные особенности внедрения щелочных металлов в электроды.

Теперь на очереди вопрос о более детальной разработке и обосновании теории электрохимического внедрения и о расширении ее экспериментальной базы.

Не исключено, что этот процесс протекает и на электродах из металлов, например, VIII группы, хотя интерметаллические соединения их с щелочными и щелочноземельными металлами до сих пор почти не были найдены.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. N. McCoy, W. C. Moore, J. Amer. Chem. Soc., **33**, 273 (1911).
2. H. N. McCoy, F. L. West, J. Phys. Chem., **16**, 261 (1912).
3. О. Есин, М. Лошкарев, К. Софийский, ЖФХ, **10**, 132 (1937).
4. J. Heyrovsky, Disc. Faraday Soc., **1**, 212 (1947).
5. S. Yoshizama, E. Muto, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **56**, 387 (1953).
6. В. П. Константинов, И. А. Алимова, ЖПХ, **35**, 1908 (1962).
7. В. П. Константинов, И. А. Алимова, ЖПХ, **35**, 2266 (1962).
8. В. П. Константинов, Г. Я. Рискин, В. С. Рылов, ЖФХ, **36**, 1639 (1962).
9. Г. Я. Рискин, В. С. Рылов, В. А. Трунов, ЖФХ, **36**, 2126 (1962).
10. J. E. B. Randles, K. W. Somerton, Trans. Faraday Soc., **48**, 951 (1952).
11. H. Imai, P. Delahay, J. Phys., Chem., **66**, 1683 (1962).
12. В. Юм-Розери, Г. В. Рейнор, Структура металлов и сплавов, ИЛ, М., 1959.
13. Л. Паулинг, Природа химической связи, ИЛ, М., 1947.
14. С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Новосибирск, 1962.
15. K. Hauffe, Ztschr. Elektrochem., **46**, 348 (1940).
16. K. Hauffe, A. L. Vierk, Там же, **53**, 151 (1949).
17. А. Ф. Алабышев, А. Г. Морачевский, ДАН, **111**, 369 (1956).
18. А. Г. Морачевский, ЖПХ, **30**, 1239 (1957).

19. А. Ф. Алабышев, М. Ф. Лантратов, А. Г. Морачевский Усп. химии, **27**, 921 (1958).
20. М. Ф. Лантратов, А. Ф. Алабышев, ЖФХ, **33**, 2429 (1959).
21. F. Haber, M. Sack, Ztschr. Elektrochem., **8**, 245 (1902).
22. M. Sack, Ztschr. anorg. Chem., **34**, 286 (1903).
23. R. Kremann, Ztschr. Metallkunde, **12**, 185 (1920).
24. R. Kremann, J. Smachl-Rammer, Там же, **12**, 253 (1920).
25. R. Kremann, P. V. Reininghans, Там же, **12**, 273 (1920).
26. R. Kremann, K. Battig, Там же, **12**, 414 (1920).
27. R. Kremann, A. Mehr, Там же, **12**, 444 (1920).
28. R. Kremann, E. Preßfreund, Там же, **13**, 19 (1921).
29. R. Kremann, J. Fritsch, R. Riebl, Там же, **13**, 66 (1921).
30. Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, И. Г. Киселева, И. И. Астахов, Д. П. Александрова, ДАН, **144**, 1085 (1962).
31. G. Bredig, Ztschr. angew. Chem., **16**, 951 (1898).
32. G. Bredig, F. Haber, Ber., **31**, 2741 (1898).
33. W. Salzberg, J. Electrochem. Soc., **100**, 146 (1953).
34. L. W. Gastwirt, H. W. Salzberg, J. Electrochem. Soc., **104**, 701 (1957).
35. G. Dubpernell, W. Salzberg, J. Electrochem. Soc., **100**, 588 (1953).
36. Г. Ангерштейн, Бюл. Польск. АН. Отд. 3, **3**, 443 (1955).
37. Б. Кабанов, А. Зак, ДАН, **72**, 531 (1950).
38. А. И. Зак, Б. Н. Кабанов, Электрохимия, **1**, 68 (1965).
39. Е. В. Барелко, Б. Н. Кабанов, ДАН, **90**, 1039 (1953).
40. М. Г. Смирнова, В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, Тр. Новочерк. политехн. ин-та, **79**, 43 (1959).
41. У. Ф. Туромшина, В. В. Стендер, ЖПХ, **28**, 166 (1955).
42. Д. П. Александрова, И. Г. Киселева, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **38**, 1493 (1964).
43. В. Э. Паст, З. А. Иофа, ЖФХ, **23**, 913 (1959).
44. В. Э. Паст, З. А. Иофа, ЖФХ, **23**, 1230 (1959).
45. В. Э. Паст, З. А. Иофа, ДАН, **106**, 1050 (1956).
46. О. Л. Капцан, З. А. Иофа, ЖФХ, **26**, 201 (1952).
47. J. O'M. Bockris, R. Watson, J. Chim. Phys., **49**, C70 (1952).
48. Э. А. Мазниченко, Б. Б. Дамаскин, З. А. Иофа, ДАН, **138**, 1377 (1961).
49. В. Н. Коршунов, З. А. Иофа, ДАН, **141**, 143 (1961).
50. И. И. Астахов, Кандид. диссертация, Ин-т электрохимии АН СССР, Москва, 1965.
51. G. A. Shirn, E. S. Wajda, H. B. Hintington, Acta Met., **1**, 513 (1953).
52. E. S. Wajda, Там же, **2**, 184 (1954).
53. И. Г. Киселева, Н. Н. Томашова, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **38**, 1188 (1964).
54. R. W. Ohse, Ztschr. Electrochem., **64**, 1171 (1960).
55. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952, стр. 154.
56. Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, И. И. Астахов, Н. Н. Томашова, Электрохимия, **1**, 1023 (1965).
57. Ю. М. Полукаров, Авт. свид. СССР, 157586.

Ин-т электрохимии  
АН СССР