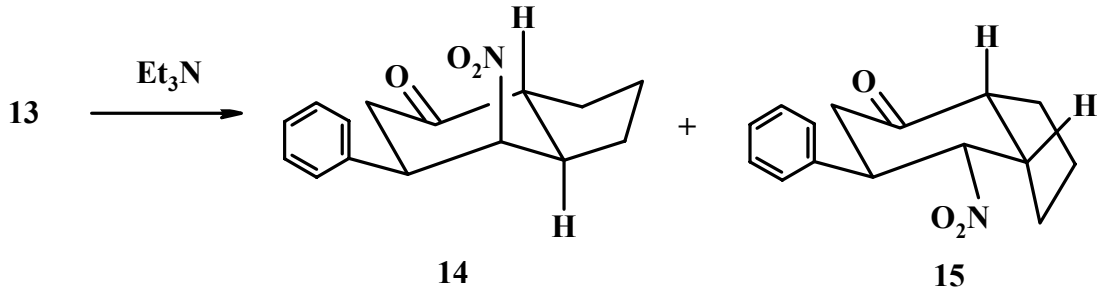

Схема 4

Из полученных пергидроинданонов могут быть достаточно просто получены соединения с 7-азастероидным скелетом. Один из возможных путей такой трансформации может включать восстановление нитрогруппы до аминогруппы и последующее формирование цикла В реакцией образовавшегося амина с формальдегидом, сопровождающейся циклизацией по Бишлеру–Напиральскому.

Литература

1. *Albertini E., Barco A., Benetti S.* // Tetrahedron Lett. 1994. Vol. 35. № 49. P. 9297–9300.
2. *Barco A., Benetti S., De Risi C.* // Tetrahedron Lett. 1998. Vol. 39. № 14. P. 1973–1976.
3. *Ковганко Н. Н., Станишевский Л. С.* // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2001. № 2. С. 57–59.
4. *Ковганко Н. Н., Станишевский Л. С.* // Вестн. Белорус. гос. Ун-та. Серия 2: Химия. Биология. География. 2001. № 2. С. 14 –16.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА МЕДЬ – НИКЕЛЬ

Б. В. Кузнецов

Электролитические покрытия сплавами медь-никель представляют практический интерес в связи с высокой коррозионной устойчивостью и декоративным внешним видом. Они находят широкое применение в судостроении, машиностроении, горнодобывающей и химической промышленности.

Значительное различие потенциалов разряда ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} (более 0,5 В) делает невозможным совместное осаждение этих металлов из растворов простых солей. Сближения электродных потенциалов достигают путем связывания ионов данных металлов в комплексы. В качестве лигандов обычно используют цитрат и пирофосфат.

Электролиты на основе цитрата работают только при интенсивном перемешивании и являются неустойчивыми при хранении. Главным недостатком пирофосфатных электролитов является включение гидроксидов меди и никеля в осадок сплава и неизбежное снижение качества покрытий в процессе их роста. Причина этого явления кроется в протекании побочного процесса восстановления водорода. Вследствие этого происходит подщелачивание катодного пространства и выпадение труднорастворимых гидроксидов. Включение образующихся гидроксосоединений в покрытие приводит к полной или частичной пассивации электродов. В результате толщина получаемых покрытий не превышает 10–15 мкм. В связи с этим в данной работе решалась актуальная задача поиска электролитов для осаждения сплава Cu-Ni, не имеющих указанных недостатков. Такая задача может быть решена только при понимании природы влияния условий электроосаждения сплава на его состав, структуру и свойства.

Для достижения поставленной задачи использовали методы химического и фазового анализа с привлечением атомно-абсорбционной спектроскопии, рентгенофазового анализа, изотермической калориметрии, а также электронномикроскопического исследования, Оже и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

В настоящей работе изучены условия электроосаждения, структура и свойства покрытий медь-никель, полученных из полилигандного электролита. Для устранения эффекта повышения pH, характерного для электроосаждения сплава Cu-Ni из пирофосфатных электролитов, в используемый раствор вводили дополнительные, специально подобранные лиганды. Основные идеи подобного подхода детально изложены в литературе [1]. В результате такого модифицирования электролита удалось стабилизировать раствор и получать гладкие, полублестящие и практически беспористые покрытия.

Толщина пленок, получаемых из данного электролита, может достигать 60 мкм и более. Важно также отметить тот факт, что применение нового лиганда позволило значительно повысить, без изменения плотности тока, содержание никеля в сплаве.

Электрохимическое исследование процесса соосаждения меди и никеля из раствора показало, что ионы Cu^{2+} оказывают сильное деполяризующее действие в отношении разряда ионов Ni^{2+}. Введение добавки в электролит приводит к сверхполяризации выделения меди (рис.1) и деполяризации выделения никеля (рис.2), с чем связано возрастание концентрации последнего в сплаве.

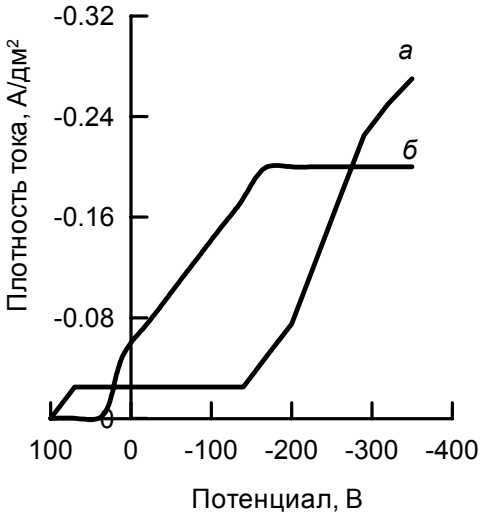

Рис.1. Поляризационные кривые *а* – разряда ионов меди из пирофосфатного электролита, *б* – разряда ионов меди из полилигандного электролита

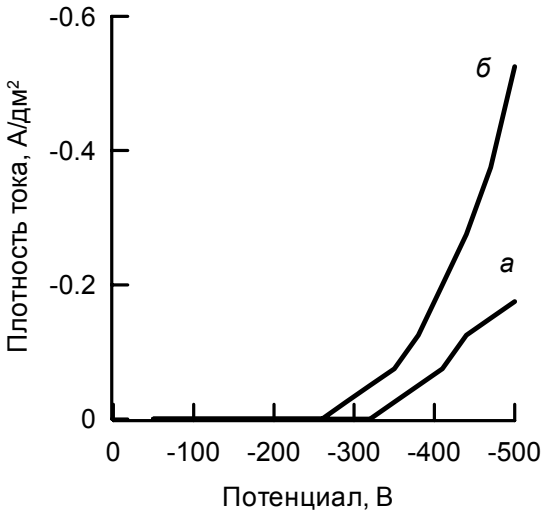

Рис.2. Поляризационные кривые *а* – разряда ионов никеля из пирофосфатного электролита, *б* – разряда ионов никеля из полилигандного электролита

Выход по току, состав и свойства медно-никелевых покрытий существенным образом зависят от состава раствора и условий электролиза. Так, установлено, что с ростом плотности тока от 0,2 до 0,4 А/дм^2 выход сплава по току снижается с 98 до 90 %. Увеличение соотношения концентраций Ni:Cu в растворе также приводит к уменьшению выхода сплава. Состав сплава зависит также от времени осаждения или толщины покрытия. Например, содержание никеля в сплаве уменьшается от 55 до 45 ат.% при увеличении толщины от 6 до 12 мкм. Содержание компонентов в сплаве можно широко варьировать, изменяя плотность тока. Так, при возрастании плотности тока от 0,2 до 0,6 А/дм^2 количество никеля в пленках толщиной 6 мкм увеличивается от 20 до 70 ат. %.

Методом Оже спектроскопии (с применением ионного травления) показано практически равномерное распределение меди и никеля по толщине покрытий. Это свидетельствует о существовании процессов перераспределения компонентов сплава по мере роста толщины покрытий.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в электролитических сплавах отмечается постепенное изменение параметра ГЦК – решетки в зависимости от состава покрытий. Это свидетельствует об образовании непрерывного ряда α – твердых растворов. Наличие каких-либо других фаз, кроме фазы α – твердого раствора, не обнаружено.

Методом изотермической калориметрии были определены энтальпии растворения электролитических и металлургических сплавов

Cu-Ni. Установлено, что энтальпии растворения электролитических и металлургических сплавов Cu-Ni описываются одной и той же функциональной зависимостью энтальпии от состава сплава. Таким образом, можно предположить, что состав электролитических сплавов соответствует равновесному составу системы Cu-Ni.

Изучение микроструктуры поверхности сплава показало, что покрытия Cu-Ni являются плотноупакованными и мелкозернистыми (размер зерен 50–100 нм). Причем по мере роста толщины покрытия его структура становится все более равномерной и мелкозернистой.

Методом РФЭС был исследован состав поверхностных слоев полученных покрытий. Установлено, что в состав приповерхностных пленок толщиной 10 – 12 нм входят оксиды Cu_2O и NiO, а также гидроксид $Ni(OH)_2$ (табл.). Именно с наличием этих соединений авторы работы [2] связывают коррозионную стойкость сплава Cu-Ni.

Таблица

Экспериментальные значения энергий связи в соединениях, входящих в состав приповерхностной зоны покрытий Cu-Ni

Спектр	Соединение	Справ. данные,$E_{св}$, эВ [3]	Эксперимент. данные, $E_{св}$, эВ
Cu $2p_{3/2}$	Cu_2O	932,5	932,3
Ni $2p_{3/2}$	NiO	854,9	854,9
	$Ni(OH)_2$	855,8	855,6
O 1S	Cu_2O	530,3	530,3
	NiO	529,9	529,8
	$Ni(OH)_2$	531,9	531,8

Коррозионные испытания покрытий Cu-Ni в среде 0,1 М серной кислоты показали, что покрытия Cu-Ni значительно превосходят Cu по своей химической стойкости, не уступая при этом никелевым покрытиям такой же толщины. Коррозионные испытания, проведенные методом погружения покрытий в 3 % раствор NaCl, показали, что пленки сплава толщиной 6 мкм, как и никелевые покрытия той же толщины, не претерпевают видимых изменений в течение 30 суток. Причиной высоких защитных свойств медно-никелевых покрытий, по-видимому, являются особенности их структуры – плотная упаковка очень мелких зерен, отсутствие сквозных пор, а также формирование на поверхности осадка защитной пленки легко пассивирующих оксидных слоев.

Таким образом, найден способ осаждения покрытий Cu-Ni толщиной до 60 мкм и более, отличающихся высокой коррозионной стойкостью и декоративным внешним видом. Показаны пути управления относительным содержанием никеля в сплаве в пределах 20–70 ат. %. Установлено, что осаждаемые электролитические сплавы не содержат

неравновесных фаз и являются термодинамическими аналогами металлургических сплавов Cu-Ni.

Литература

1. *Орехова В. В., Андрющенко Ф. К.* Полилигандные электролиты в гальваностегии. Харьков: Вища школа, 1979. 143 с.
2. *Камкин А. Н., Давыдов А. Д.* Исследование анодных оксидных пленок на медно-никелевых сплавах // Электрохимия. 1999. Т.35. № 5. С.587–596.
3. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справ. М.: Химия, 256 с.

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КОБАЛЬТИТЕ-ФЕРРИТЕ СТРОНЦИЯ $SRCO(FE,CR)O_{3-\delta}$

Д. И. Логвинович, В. Н. Тихонович, А. В. Горькавый

Сложные оксиды на основе кобальтита стронция, обладающие наибольшей среди кобальтитов проводимостью по кислороду на фоне преобладающей электронной проводимости, представляют большой интерес для практического использования в качестве материалов мембран для получения высокочистого кислорода и парциального окисления углеводородов. Важным свойством материалов, используемых для производства мембран такого типа, являются высокие величины кислородопроницаемости. На величину кислородопроницаемости и стабильность ее значения существенное влияние оказывает кристаллическая структура вещества.

В процессе эксплуатации кислородная мембрана подвержена тепловым и химическим воздействиям со стороны окружающей среды, которые могут быть причиной изменения фазового состава и кристаллической структуры материала, из которого она изготовлена, что влияет на стабильность работы такой мембраны. Поэтому при прогнозировании использования определенной группы твердых растворов, обладающих высокой кислородопроницаемостью, в качестве материалов электрохимических устройств следует учитывать их физико-химическое поведение в конкретных интервалах температур и парциальных давлений кислорода, т. е. возникает необходимость в построении фазовых диаграмм для каждого из используемых веществ.

Целью данной работы было исследование влияния температуры и парциального давления кислорода на нестехиометрию и структурные превращения в ряде твердых растворов на основе кобальтита-феррита стронция, определение границ существования фазы со структурой пе-