

М. А. КЛОЧКО и З. С. МЕДВЕДЕВА

## ПРИМЕНЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

### 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Среди разнообразных применений платины и ее спутников в технике и быту гальванические покрытия занимают одно из последних мест. Так, в обзоре Д. С. Негру [1], посвященном ценам и применению платиновых металлов в США, расход этих металлов на покрытия не выделен в особую графу и, вероятно, входит в рубрику «прочие статьи», незначительную в количественном отношении. Так как до 1928 г. (дата выхода в свет обзора Негру) США потребляли до 80% мировой продукции платиновых металлов, то эти статистические данные, повидимому, отражали в общем мировое потребление этих металлов. Касаясь перспектив потребления платиновых металлов, Негру указывает на возможное развитие электролитического платинирования: «можно полагать, что находящееся ныне в зачаточном состоянии электролитическое платинирование получит значительное распространение, для чего потребуется большое количество платиновых солей при составлении электролита [1].

Высокая стоимость платиновых металлов не является главной причиной «зачаточного состояния» электролитического платинирования или палладирования и препятствием к применению этих металлов для покрытий, так же как она не служит препятствием для их применения в зубоврачебном и ювелирном деле, где расходуются ежегодно сотни килограммов этих металлов.

Если принять во внимание физические и химические свойства платины и ее спутников — их цвет, блеск и стойкость по отношению к химическим воздействиям, то для декоративных, а в некоторых случаях и для защитных покрытий из шести этих металлов придется остановиться только на трех, а именно на платине, палладии и родии.

Иридий, осмий и рутений не подходят для этих целей ни по цвету, ни по химической стойкости; кроме того, последние два металла получаются пока в очень незначительных количествах. По количеству ежегодно добываемого металла родий тоже значительно уступает не только платине или палладию, но и иридию, и это обстоятельство служит серьезным препятствием к широкому внедрению этого металла для покрытий. Поэтому мы посвятим настоящий обзор палладию и платине, касаясь родиевых покрытий только в самых общих чертах.

С ростом добычи платиновых металлов из отходов цветной металлургии (например при производстве никеля в Канаде) удельный вес палладия в весовом выражении все возрастает. Из данных Негру [1] следует, что цена грамма палладия, превосходившая цену грамма платины в 1918 г., снизилась в 1926 г. почти втрое, составляя лишь половину цены платины.

Между тем, палладий обладает большей отражательной способностью по сравнению с платиной, цвет его более красивый, и вследствие меньшей плотности этого металла требуется вдвое меньшее весовое количество его, по сравнению с платиной, для получения осадка данной толщины на 1 см<sup>2</sup>. Поэтому в нашем обзоре палладию будет уделено не меньшее внимание, чем платине. Мы сперва остановимся на некоторых электрохимических свойствах этих металлов, затем, изложив литературу по платинированию и палладированию и остановившись на вопросе о соединениях, в виде которых следует выпускать в продажу палладий и платину для гальванических ванн, обсудим перспективы электропокрытий из этих металлов.

## 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ

В ряду напряжений платиновые металлы находятся ниже водорода, т. е. они более «благородны», чем водород. Более точные определения электродных потенциалов этих металлов не привели пока к однозначным выводам о расположении этих металлов в ряду напряжения. Так, Тутунджич [2] приводит следующие данные для электродных потенциалов при 0° С: Pt + 0,887 вольта; Pd + 0,917 вольта; Au + 0,950 вольта.

А. А. Гринберг [3], а также Чугаев и Фрицман [4] указывают, что палладий является значительно более электроположительным, чем платина. По данным Нейманна [5], платина в растворе H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> против нормального каломельного электрода дает 0,580 вольта, а палладий в растворе H<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub> дает 0,401 вольта.

Е. Мюллер [6] приводит следующую таблицу для нормальных потенциалов и перенапряжения водорода в нормальном растворе серной кислоты против нормального водородного электрода:

Металл	Нормальный потенциал, вольт	Перенапряжение водорода, вольт
Золото	0,66	+0,06
Серебро	0,50	+0,05
Палладий	0,72	+0,24
Платина (платинированная)	0,88	+0,01
Платина (блестящая)	0,73	+0,07

По данным Ф. Мюллера [7], пассивность металла играет большую роль. Он, указывая, что палладий в солянокислой среде пассивируется, приводит следующую таблицу произведенных измерений потенциалов платины и палладия в солянокислой и солянокислой средах:

Нормальность кислоты	Потенциал в серной кислоте, вольт		Потенциал в соляной кислоте, вольт	
	Pt	Pd	Pt	Pd
10 н.	+0,500	+0,454	+0,528	+0,120
0,1 н.	+0,465	+0,436	+0,402	+0,348
Щелочная	-0,044	-0,070	-0,100	-0,100

Из таблицы видно, что потенциал палладия значительно более неблагородный, чем платины в тех же средах, и что с повышением концентрации ионов водорода в солянокислой среде потенциал палладия становится бо-

лее отрицательным. Ф. Мюллер [7] объясняет это явление образованием нерастворимых пленок на поверхности металла, препятствующих его растворению.

Наконец, Аткинсон и Репер [8], ссылаясь на Неймана [5], принимают в своих измерениях нормальный потенциал палладия равным 0,82 вольта.

Из вышеприведенных данных видно, что даже относительно взаимного расположения этих металлов в ряду напряжений мнения различных авторов расходятся.

Чугаев [4] и Гринберг [3] считают палладий более электроположительным, по данным же Аткинсона [8], платина более электроположительна. Неясны также места этих двух металлов в ряду напряжений относительно ртути и серебра.

Трудность получения точных данных для электродных потенциалов платины и ее спутников можно объяснить склонностью этих металлов к комплексообразованию и отсутствием данных о виде ионов, получающихся в растворах их солей. В самом деле, возьмем простейшую соль палладия— $PdCl_2$ . Эта соль в воде плохо растворима, но хорошо растворима в водных растворах  $HCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$  и  $NH_4Cl$ . При этом образуются комплексные соли типа  $R_2PdCl_4$ , в которых палладий входит в состав аниона ( $R$ —одновалентный металл). Наряду с этим имеются и простые ионы  $Pd^{++}$ , но количественные соотношения между  $Pd^{++}$  и  $PdCl_2$  не изучены. Следовательно, концентрация исходного препарата, необходимая для образования нормального раствора ионов палладия, неизвестна. Этим самым вносится неопределенность в измерение электродного потенциала.

Высокие положительные значения электродных потенциалов платиновых металлов и обусловленная этим обстоятельством склонность к контактному выделению требуют специальных условий для получения плотных и прочных осадков. Повидимому, важнейшим из этих условий является применение комплексных солей, в которых концентрация простых ионов металла была бы такого же порядка, как и в двойных цианидах меди, серебра и золота. Но до сих пор такие комплексные соли не найдены, и получаемые электропокрытия платины, палладия или родия недостаточно плотны для защиты никележащего металла от разрушительного воздействия окружающей среды.

### 3. ЭЛЕКТРОПАЛЛАДИРОВАНИЕ

Первые указания на процесс получения палладиевых покрытий мы встречаем в «Электрометаллургии» Сми [9]. В первом издании этой книги (1841 г.) автор предлагает применять раствор нитрата палладия, а во втором издании (1843 г.) — аммиачный раствор «аммоний-хлорид палладия»; химический состав последнего не указан, но можно предположить, что это или  $(NH_4)_2PdCl_4$  или  $Pd(NH_3)_2Cl_2$ , вероятнее всего — первая соль.

В 1868 г. Веллер [10], изучая действие тока на некоторые растворы солей металлов, нашел, что палладий выделяется на катоде в виде черного порошка из слабого сернокислого раствора при одновременном растворении палладия на аноде.

Франц [11] в 1875 г. взял патент на процесс выделения палладия под током из щелочного раствора, полученного кипячением цианида палладия с раствором железисто-синеродистого калия, содержащего едкий калий.

В 1876 г. Бертран [12] получал на катоде хороший палладиевый осадок из нейтрального раствора двойного хлорида палладия и аммония.

Шухт [13], исследуя электролитические свойства некоторых редких металлов, в 1883 г. получал черный осадок палладия на катоде из раствора азотно-кислого палладия, подкисленного азотной кислотой, анод при этом покрывался красным налетом. Далее этот автор указывал, что осаждение палладия можно было производить на катоде и из щелочных растворов, но оно шло очень медленно.

Пиле и Карри [14] взяли в 1884 г. патент на процесс палладирования, применяя электролит, содержащий хлорид палладия и фосфаты аммония и натрия, или раствор амиака с бензойной кислотой при 50°. Пфангаузер [15] в своем руководстве по гальванотехнике рекомендует ванну Пиле и Карри [14] для палладирования часовых механизмов, шкал научных приборов и т. п. Он дает следующий рецепт приготовления ванны: 7 г металлического палладия растворяется в смеси 35 г концентрированной соляной кислоты и 28 г концентрированной азотной кислоты при нагревании; затем раствор выпаривается на песчаной бане, но не досуха, разбавляется 15 мл воды и выливается в заранее приготовленный раствор 19 г фосфорнокислого аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  в 266 мл воды. Кроме того, готовят раствор 228 г фосфорнокислого натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и кипятят до удаления запаха амиака. Затем прибавляют раствор 8 г бензойной кислоты в 1 л воды и все разбавляют водой до 4,5 л. Работают при 50° при напряжении 1—2 вольта.

Томс и Бургум [16], согласно патенту, взятому в 1894 г., применяли ванну, содержащую цианиды и сульфаты различных тяжелых металлов и палладия для получения сплавов под током. Однако Аткинсон и Репер [8] сомневаются в возможности успешного применения цианистых комплексов палладия для электролитического выделения палладия, указывая на то, что Смит [17] использовал свойство палладия не выделяться из цианистых растворов для отделения его от золота, которое хорошо осаждается на катоде из раствора цианидов. Смит [17] установил, что палладий до тех пор не выделяется из цианистого раствора на катоде, пока цианид не разложен.

Каупер-Колс [18] в 1899 г. опубликовал результаты своей работы по палладированию некоторых посеребренных предметов (рефлектор, пластиинки) из раствора хлорида палладия и аммония с 1%-ным раствором хлористого аммония при плотности тока 0,13 А/см<sup>2</sup>, напряжении 4—5 вольт и при 24°. В его статье указано, что он применил палладий как защитное покрытие отражательной поверхности посеребренного рефлектора и получил прекрасные результаты. Отложенный осадок не требовал полировки, толщина его была около 5 микрон, так как, по данным автора, вес отложенного осадка равен 70—80 гран на 1 фут<sup>2</sup>. Он дал следующий состав ванны: 0,62%-ный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ , растворенный в 1%-ном  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Анодами являлся или палладий, или уголь. Нами были проведены опыты по палладированию при использовании данных этого автора, но отложить блестящий осадок толщиной в 5 микрон нам не удалось. Блестящий осадок на отполированном серебре можно было получить из этого раствора лишь при толщине слоя палладия не больше 0,05—0,1 микрона. Такой осадок очень тонкий, через него просвечивает серебро.

За период с 1899 по 1924 г. мы не нашли в литературе никаких данных о применении палладия в качестве покрытия, и только в связи с ростом добычи платиновых металлов после войны 1914—1918 гг. и развитием платиновой промышленности снова появляются исследовательские работы по вопросам применения платиновых металлов, в том числе и палладия.

В 1924 г. Зиберт и Кольвейлер [19] берут патент на палладирование медной проволоки для электротехнических целей (вместо серебрения). В качестве электролита применяется аммиачный раствор хлоропалладита аммония при плотности тока 0,01 А/дм<sup>2</sup> и напряжении 2—4 вольта. Пфангаузер [15] дает краткое описание этого способа.

Кейтель и Цшигнер [20] в 1927 г. исследовали применение комплексных соединений палладия для получения блестящих гальванических осадков. Они впервые пробовали применить аммиачный раствор динитродиамино-палладия  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ , продуктами электролиза которого являются металл и газы, при отсутствии накопления нейтральных солей. Показатели процесса электролиза даны подробно для платиновой ванны с указанием, что они также пригодны и для палладиевой ванны.

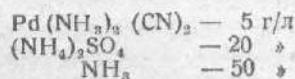
Большое количество работ по подбору подходящих электролитов для электропалладирования падает на период 1930—1934 гг., что объясняется расширением эксплоатации руд цветных металлов (меди и никеля) в Канаде и возросшей в связи с этим добычей платины и ее спутников.

Бутс и Мерлюб-Собель [21] в 1931 г. выделяли палладий в блестящем, светлом виде из раствора иодида палладия в жидким аммиаке, с нерастворимыми платиновыми анодами. Плотность тока была около 116 мА/дм<sup>2</sup> и напряжение 1,7 вольта, выход по току 68,7%.

Паузл и Дэвис [22] в патенте 1931 г. предложили применение слабо-кислых или слабоаммиачных растворов соединений палладозамина, которыми могут быть хлорид-, сульфат-, нитрат- и фосфат-палладозамин и которые не изменяются в условиях электролиза.

Гереус [23] в патенте 1931 г. для выделения палладия предложил применять электролит, содержащий палладо-нитрит калия в нейтральной среде. Автор полагает, что аналогичные электролиты могут быть применимы и для других металлов платиновой группы.

Вопросом электроосаждения палладия занималась Mond Nickel Co., Ltd., которая практически осуществляет палладирование и дает несколько рецептов для получения блестящих тонких и толстых палладиевых отложений. В ряде патентов 1931 г. даны рецепты приготовления палладирующих ванн. В патенте Mond Nickel Co., Ltd. and Raper [24] предложен процесс палладирования из комплексного нитрата палладия со щелочным или щелочноzemельным хлоридом или бромидом с применением растворимого анода. Таким раствором, например, может быть  $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$  с  $\text{NaCl}$ . В патенте Mond Nickel Co., Ltd. and Atkinson [25] рекомендуется палладирование с применением пористой диафрагмы из раствора, содержащего комплексный катион  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  в избытке аммиака. Подробное описание процесса работы дано в статье Аткинсона и Репера [8]. Фильд и Вейл в своем руководстве по гальванотехнике [26] рекомендуют ванны Аткинсона и Репера как лучшие для получения хороших палладиевых покрытий. Mond Nickel Co., Ltd. and Raper [27] в патенте, опубликованном в 1934 г., рекомендуют применять для осаждения палладия и платины щелочные растворы цианидов в виде  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2$ . Дан состав ванны:

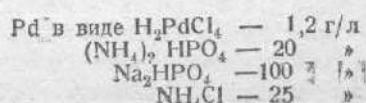


Величины плотности тока, температуры и других показателей не приведены. В патенте также указано применение солей такого типа для платинирования и родирования. В патенте Гереуса и заводов Лангбайн—Франгаузера [28] рекомендуется фосфатная ванна, аналогичная платиновой при 20—25°C. Далее Гереус [29] предлагает применять нейтральный или слабокислый раствор палладиевой соли с избытком хлор-иона, например,  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  с избытком  $\text{NaCl}$  при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> и при 20°.

Харбисон [30] рекомендует применять в качестве электролита аминохлорид палладия и растворимые или нерастворимые аноды.

Сотрудники Московского института цветных металлов и золота Амосова, Воробьева и Хананов под руководством О. Е. Звягинцева [31] в 1937 г. проверили некоторые рекомендованные литературой ванны для платинирования и палладирования и подтвердили возможность получения блестящих, беспористых покрытий на меди из фосфатной и нитритной ванн. В результате проведенных опытов рекомендуются следующие показатели.

### 1) Состав фосфатной ванны:



Аммиак до слабощелочной реакции. Метод приготовления электролита аналогичен приготовлению платинового электролита, описанному у Пфандгаузера [15]. Плотность тока 0,25 А/дм<sup>2</sup>, температура 20°, продолжительность — 2 мин., толщина слоя — 0,04 μ.

## 2) Состав нитритной ванны:

Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	—	10,7 г/л
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	—	100 "
NH <sub>4</sub> OH	—	25 "

Плотность тока 0,75 А/дм<sup>2</sup>, температура 20°, продолжительность 1—2 мин., толщина слоя до 5 μ.

В целях выяснения возможности выделения металлов платиновой группы, в том числе и палладия, из расплавленных электролитов Аткинсон [32] в 1930 г. провел исследование и установил, что платина, родий, палладий и иридий могут быть выделены на катоде из смеси расплавленных солей, LiCl, NaCl и KCl, с солью платинового металла: K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>; K<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>, K<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub>. Палладий при 500°С более электроположителен, чем платина, он получается в грубокристаллическом виде на катоде с выходом по току 162,1% при расчете на Pd<sup>II</sup>.

Некоторые авторы проводили исследования по выделению сплавов палладия с другими металлами на катоде. В патенте Р. М. Developing Co. [33] рекомендуется для получения сплава палладий — родий раствор щелочных фосфатов палладия и родия. Грубе и Бейшер [34] для защиты посеребренных предметов от потемнения, происходящего в результате действия H<sub>2</sub>S, всегда находящегося в воздухе, на серебро, пытались осадить серебро вместе с палладием под током на катоде, с целью защиты серебра палладием от потемнения. Они применяли растворы цианидов серебра и палладия в цианистом калии и растворы роданидов серебра и палладия в роданистом калии, так как только эти среды применимы для серебрения. Выделение металлов вначале производилось раздельно. Было установлено, что палладий из раствора 0,1 м K<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub> в 0,1 н. KCN при 75° С выделяется в блестящем светлом виде с выходом по току 0,5—1%. При осаждении же серебра и палладия вместе был получен серо-черный осадок, плохо пристающий к катоду. Палладий из раствора K<sub>3</sub>Pd(CNS)<sub>6</sub> получается в виде темносерого металлического осадка, содержащего, наряду с палладием, серу, азот, углерод и водород. Сплав серебра и палладия также имел темный рыхлый вид и оказался непригодным для гальванических целей.

О применении цианидов палладия для электроосаждения палладиевых сплавов имеются еще некоторые ссылки, но без указаний подробности процесса. Так, Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt [35] предлагает для сплава золото-палладий-никель электролит из цианистого калия. Для осаждения сплава золото-палладий-родий предлагаются цианиды и комплексные нитриты.

Паузелл и Дэвис [22] разработали метод осаждения палладия с платиной и родием из электролитов, содержащих растворимые к омплексные нитриты в нейтральных или слабокислых растворах.

В заключение обзора работ по электролитическому выделению палладия интересно отметить применение электролиза для количественного определения палладия. В 1890 и 1892 гг. были опубликованы статьи Смита и Келлера [36] о количественном определении палладия из растворов 1) двойного цианида палладия с избытком цианистого калия, 2) двойного хлорида палладия и аммония в избытке аммиака.

Жоли и Ленде [37] определяли атомный вес палладия, применяя электролиз раствора PdCl<sub>2</sub>·2KCl, подкисленного соляной кислотой при температуре 50—55° С и при плотности тока 0,01 А/см<sup>2</sup>.

Классен [38] в своем известном руководстве по электроанализу рекомендует метод Амберга [39] для количественного выделения палладия под током, применяя вращающийся анод. К водному раствору содержащей палладий соли добавляют такое количество серной кислоты, чтобы раствор содержал 25% свободной кислоты. Электролиз ведут при 65°, при напряжении 0,75 вольта. Катодом является матированная платиновая чашка, анодом — вращающийся платиновый диск при скорости 600—1000 об./мин. Осадок палладия получается плотным и блестящим.

Лангнесс [40] производил количественное выделение палладия из аммиачного раствора  $Pd_a(NH_3)_2Cl_2$  с применением вращающегося катода.

Электролиз палладиевых солей, так же как и других платиновых металлов, для целей их аффинажа не применялся. В литературе мы нашли одну ссылку на Шнейдера [41], который производил рафинировку платиновых металлов под током. Но Аткинсон [32] высказывает предположение, что аффинаж платиновых металлов электролизом вряд ли найдет свое место вследствие близости потенциалов этих металлов, потеря при отливке анодов и переплавке катодов и трудности растворения металла на аноде.

#### 4. СОСТАВ ВАНН

Из материала, представленного в предыдущем разделе, видно, что для электролитического выделения палладия рекомендовано много ванн различного состава, причем конкретных данных об условиях процесса, т. е. о плотности тока, напряжении, температуре, концентрации составных частей электролита и т. д., мы находим очень мало. Большинство авторов предпочитает умалчивать о показателях процесса электроосаждения, ограничиваясь лишь указанием на то, что они получали хорошие покрытия из некоторых электролитов [12; 22] или что вообще принципиально возможно из такой-то соли выделить палладий в блестящем виде. Имеется ряд указаний на то, что электролиты, применяемые для осаждения платины, пригодны при тех же самых условиях и для осаждения палладия или других металлов платиновой группы при замене солей платины соответствующими солями других платиноидов [23; 28].

Статьи, опубликованные в течение последнего десятилетия [8; 21; 31; 32; 34], являются по содержанию более конкретными и дают некоторое представление о показателях процесса. Наиболее подробными в этом отношении являются статьи Аткинсона и Репера 1933 г. [8]. Рекомендованные ими ванны применяются, повидимому, на заводах известной английской компании Mond Nickel Co., Ltd. Ниже мы даем описание состава ванн и процессов по данным этих авторов [8].

Для палладия, как и для других металлов, применение простых солей для получения хороших гальванических покрытий не рекомендуется. В руководствах по гальванотехнике, например, у Лайнера и Кудрявцева [42], мы находим указание, что растворы простых хлоридов не могут применяться для платинирования, так как наблюдается контактное выделение металла в момент погружения покрываемых объектов, что ослабляет связь осадка с покрываемой поверхностью. Это положение применимо и для палладия ввиду близости электрохимических свойств обоих металлов. Простые соли  $PdCl_2$  и  $PdSO_4$  мало устойчивы в водных растворах, так как подвергаются гидролизу, а растворимость гидроокиси палладия очень мала и выражается следующей величиной:

$$[Pd^{++}] \cdot [OH^-]^2 = 1,4 \cdot 10^{-20}.$$

Исследование величины pH и концентрации иона  $Pd^{++}$ , при которой начинает осаждаться  $Pd(OH)_2$ , показывает, что ванны возможны только при  $pH=3$ , т. е. при очень кислой среде, в которой концентрация

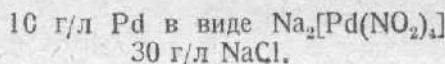
$Pd^{++}$  равна  $1,4 \cdot 10^{-4}$ . Ввиду этих соображений рекомендуется применение комплексных солей, в которых палладий может быть в анионной или катионной части молекулы. В следующей таблице приведены концентрации иона палладия в растворах различных комплексных солей этого металла:

Электролиты	Концентрация иона палладия
$1M K_2[PdCl_4]^\ddagger$	$10^{-4,2}$
$0,05M K_2[Pd(NO_2)_4]$	$10^{-8,6}$
$0,14M [Pd(NH_3)_4]Cl_2$	$10^{-18,5}$
$0,04M K_2[Pd(CN)_4]$	$10^{-18,7}$

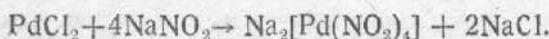
*M* — означает молярную концентрацию соли. Две последние соли дают возможность работать в нейтральных или даже в щелочных растворах, но цианид является очень устойчивым, и при электролизе этой соли у катода выделяются следы палладия и водород, так как даже в щелочной среде наблюдается большое перенапряжение металла. Соль  $K_2[PdCl_4]$  не дает хороших покрытий. Соли  $K_2Pd(NO_2)_4$  и  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$  применяются в новых ваннах. Комплексный нитрит с добавкой щелочного хлорида или бромида дает возможность применять растворимые аноды; при ванне с тетраминхлоридом работать с растворимыми анодами не удается, вследствие чего приходится в процессе вводить соли палладия для поддержания необходимой концентрации палладия, расходуемого на осаждение.

### 1. Нитритная ванна

Электролитом является водный раствор щелочного или щелочноземельного комплексного нитрита палладия с добавкой щелочного или щелочноземельного хлорида или бромида. Типичный состав электролита:



Анод — палладиевая пластинка, которая растворяется одновременно с выделением палладия на катоде. Выход по току у анода и катода, примерно, одного и того же порядка: 95—98% (хотя у анода процесс идет несколько более интенсивно). Электролит готовится следующим образом: 5—10 г палладиевой губки растворяется в царской водке; после удаления азотной кислоты и перевода палладия в хлорид сухой остаток растворяется в 4-кратном количестве нитрита натрия (13—26 г) при нагреве до кипения; раствор имеет лимонно-желтый цвет. В полученный раствор вводят  $NaCl$  по расчету, учитывая образующийся  $NaCl$  в реакции:

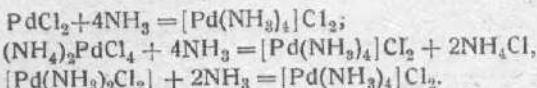


После фильтрования раствор готов для электролиза, который ведется при 40—50° С.  $pH$  приготовленного таким образом электролита около 4,9 и в процессе электролиза изменяется до 8,0. Аноды должны быть из очень чистого металла (99,9%  $Pd$ ) и лучше всего твердопрокатанные; они помещаются в коленкоровые мешки для предупреждения загрязнения электролита шламом. Подготовка предметов для палладирования обычна, только требуется большая тщательность. Плотность тока 0,1 А/дм<sup>2</sup>, покрываемая поверхность — медь или серебро; предпочтается серебро, так как палладий легче снимается с серебра. Толщина покрытия около 2,5 микрона, более толстые покрытия дают трещины.

## 2. Ванны с аминами

Еще Кейтель и Цшигнер [20] предлагали применять для палладирования комплексный амино-нитрит состава  $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$  в избытке аммиака.

Аткинсон [8] применяет амино-нитрит, в котором палладий входит в состав катиона  $[Pd(NH_3)_4]^{++}$ , а анионом могут быть  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и т. д. Он применяет диафрагму, разделяющую анолит и католит, благодаря чему катион  $[Pd(NH_3)_4]^{++}$  находится лишь в католите, совершенно не попадая в анолит. В этом электролите анод не растворим. Комплексный катион  $[Pd(NH_3)_4]^{++}$  может быть получен растворением тетраминовых солей палладия в воде, а также растворением солей  $PdCl_2$ ,  $(NH_3)_2PdCl_4$ ,  $Pd(NH_3)_2Cl_2$  и других в избытке аммиака, согласно уравнениям:



Электролит обычно готовят из палладозамин-хлорида, приготовление которого общеизвестно. На каждый литр электролита растворяют 40 г палладозамин-хлорида в 35 мл аммиака (уд. вес 0,88) с 10 г  $NH_4Cl$ . Этот раствор является католитом. На каждый литр анолита растворяют 10 г  $(NH_4)_2CO_3$  и 20 г  $(NH_4)_2SO_4$  в воде и добавляют 50 мл аммиака (уд. вес 0,88). Католит содержит 20 г/л  $Pd$  и 5 г/л  $NH_3$ . Анолит — 20 г/л  $NH_3$ . Аноды — свинцовые пластинки, плотность тока 1 А/дм<sup>2</sup>, напряжение 2,45 вольта.

В католит рекомендуется добавлять  $NH_4Cl$  около 30 г/л. Анолит периодически меняется. pH католита изменялся от 9 до 10, в зависимости от концентрации  $NH_4Cl$  и  $NH_4OH$ . Плотность тока в зависимости от температуры дается в следующей таблице:

$t^\circ$ католита, °C	Dk A/dm <sup>2</sup>	Выход по току, %
3	0,1—0,5	94—93
20	0,5—1,0	96,5—95
40	1,0—1,5	97—94
70	2,0	100

Осадки при низких температурах светлее, чем при повышенных. Выход по току около 95%. Толщина блестящего покрытия 0,5 микрона, более толстые покрытия становятся белыми и матовыми, но хорошо подвергаются полировке. В этой ванне можно получить и более толстые осадки — до 250 микрон, но они становятся очень хрупкими. По мнению Аткинсона [8], вместо палладозамин-хлорида можно применять другие соли палладозаминов, как сульфат, карбонат, фосфат, бромид, нитрит, фторид, ацетат, тартрат и цитрат, растворенные в аммиаке. Все они должны давать хорошие осадки. Кроме того, хорошие осадки получаются при 50° из аммиачных растворов: 1) щавелево-кислого палладозамина и 2) дигидроксо-диамино-палладия  $Pd(NH_3)_2(OH)_2$ , однако последний недостаточно устойчив и скоро теряет свои свойства благодаря диффузии аммиачных солей из анодного пространства.

Применяемая диафрагма является пористым сосудом, как в элементе Лекланше. Рассмотрение кривых поляризации при электролизе палладозамина показывает, что потенциал палладия при этом колеблется между 0,3 и 0,6 вольта, снижаясь при повышении плотности тока. Из этих описанных выше двух ванн палладий может быть осажден слоем любой степени толщины. Из-за экономических соображений, конечно, желательно получать

тонкие отложения, но бесспористые и не требующие дальнейшей полировки после электролиза. Осадки, толщиной менее 2,5 микрона, не требуют полировки, в то же время бесспористые осадки получаются лишь при толщине слоя палладия выше 5 микрон. Если палладиевое покрытие идет для декоративных целей, то толщина может быть около 2,5 микрона, для защитных же целей требуется отложить слой палладия толщиной не менее 5 микрон. В качестве покрываемого металла Аткинсон рекомендует применять серебро, медь и никель; железо и сталь должны предварительно покрываться медью и серебром или только медью. Палладиевое покрытие может быть легко снято с серебряных поверхностей под током в электролите, содержащем  $\text{NaCl}$  100 г/л и  $\text{HCl}$  3,6 г/л; палладированный образец является анодом. С других поверхностей не удается снять палладий, так как неблагородный металл растворяется скорее, чем палладий.

## 5. ПЛАТИНИРОВАНИЕ

До сих пор не удалось еще получить платиновые электропокрытия в такой же плотной форме, какой обладают серебряные и золотые осадки, полученные из растворов двойных цианидов. Удастся лишь получить красивые осадки платины, применимые для декоративных целей в ювелирном деле, но неплотные и не защищающие от коррозии.

Попытки получения платинированных изделий известны давно. Так, в статье Аткинсона [43] об электроосаждении платины мы находим, что в 1769 г. Гитон де Морво получил от профессора Шабане медный сосуд в форме ложки, покрытый платиной. Затем Аткинсон указывает, что между 1800 и 1850 гг. опубликованы предложения ряда авторов по покрытию платиной без тока методом амальгамации или методом погружения. Здесь можно отметить способ Лампадиуса, применявшего горячий раствор 1 части хлороплатината аммония в 64 частях воды; покрытие производилось погружением медного или латунного изделия в этот раствор. Первое сообщение об осаждении платины под током содержалось в докладе Бетгера, опубликованном в 1840 г.; он применял в качестве электролита для покрытия меди раствор, состоящий из равных частей хлорида платины и поваренной соли. Томас Спенсер в 1841 г. взял патент на электроосаждение платины в декоративных целях из следующих электролитов: 1) 1 часть хлороплатината аммония + 60 частей воды с 3 частями соляной кислоты кипятились в течение нескольких минут; 2) металлическая платина растворялась в хлористом аммонии под током; 3) порошкообразная платина растворялась в одной части брома и 1 части спирта и затем вводилась 1 часть разбавленной (1:6) серной кислоты; 4) спиртовой раствор брома и хлороплатината аммония.

Баррат в 1841 г. в своем патенте применял для электроосаждения платины электролит из 10 частей  $\text{NaCl}$ , 2 частей квасцов и 1 части винного камня; металлическая платина растворялась при кипячении в этом растворе. Аткинсон [43], приводя патент Баррата, замечает, что вряд ли металлическая платина могла бы раствориться в таком растворе. Баррат первый указал на применение щелочной среды для электропокрытия платиной. Он установил, что из раствора сернистой платины в кипящем растворе едкого кали можно покрывать платиной или под током или погружением.

Сми [9] дал указания для платинирования металлов под током. Он применял очень слабые растворы нитрохлорида платины. В 1846 г. Хоуэлл предложил электролит, который содержал окись платины, растворенную в едкой щелочи и стабилизированную введением щавелевой, винной, лимонной или уксусной кислоты. Способ приготовления электролита следующий: платина растворяется в царской водке, после выпарки досуха остаток растворяется в воде, и к этому раствору добавляются едкое кали в эквивалентном к платине количестве и щавелевая кислота в двойном количестве.

Смесь кипятится, и опять добавляется едкое кали в тройном количестве по отношению к платине.

В 1849 г. Фонтемор предложил ванну, состоящую из 10%-ного раствора фосфата калия (или натрия), в котором растворялся хлорплатинат калия.

Розелер и Ланно в 1855 г. дали следующий рецепт ванны для платинирования: берут 750 г фосфата натрия и 400 г нирофосфата натрия, растворяют в 15 л воды и фильтруют. Затем растворяют 15 г хлорной платины, свободной от кислоты, в 200 г дистиллированной воды и осаждают двойную фосфорнокислую соль платины введением 160 г фосфата аммония. Смешивают оба раствора и кипятят 4 часа. Аммиак улетучивается, и ванна из щелочной становится кислой. Эта ванна замечательна тем, что и теперь, лишь с небольшими изменениями, она применяется для платинирования. В 1876 г. Бетгер рекомендовал ванну из двойного хлорида платины и аммония в растворе лимоннокислого натрия при точке кипения. Эта ванна давала прекрасные блестящие осадки. В 1887 г. Томс (Thoms) и The Bright Platinum Plating Co. запатентовали раствор Розелера, измененный введением поваренной соли и буры.

В 1890 г. Валь [44] опубликовал статью, в которой он рекомендовал электролиты, полученные из гидрата окиси платины с некоторыми растворителями, а именно: 1) избыток едкого кали, 2) избыток щавелевой кислоты, 3) избыток фосфорной кислоты. Он испытывал пористые угольные аноды, пропитанные платиной, которые должны были заменить платиновые нерасторимые аноды, но не имел успеха. Там, где растворялись аноды, не осаждалась платина на катоде; и наоборот, в электролите, где осаждалась платина на катоде, анод не растворялся.

Для щавелевокислой ванны Валь дает следующий состав:

гидрата окиси платины — 8,2 г  
щавелевой кислоты — 32,8 г  
дистиллированной воды — 1 л  
температура 65°

Можно платинировать медь и латунь непосредственно.

В 1914 г. Пфангаузер [15] сообщил, что в лаборатории фирмы Лангбейн-Пфангаузер получены хорошие результаты по платинированию самых различных предметов из электролита, содержащего хлорную платину и фосфорнокислые соли. Этот способ платинирования, очевидно, является эффективным, так как до сих пор применяется в данном производстве. Пфангаузер дает следующий способ приготовления электролита и условия работы: раствор из 4 г хлорной платины в небольшом количестве воды вливается при перемешивании в раствор 20 г фосфорнокислого аммония и 100 г фосфорнокислого натрия в 750 мл воды, затем добавляется 25 г хлористого аммония вместе с несколькими каплями аммиака, и все это доводится до 1 л водой. При электролизе напряжение на ванне 3—4 вольта, плотность тока около 1 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 70—90°. Аноды — тонкая платиновая фольга. При повышении содержания платины и хлористого аммония можно повысить плотность тока до 3—5 А/дм<sup>2</sup>. Во время платинирования вводят в раствор платину в виде хлорплатината аммония или в виде другой растворимой соли. Реакция ванны во время процесса должна быть всегда слабощелочной; если раствор не щелочной, добавляют аммиак, так как из кислой ванны платина осаждается в виде губки. Подготовка предметов для платинирования обычна. Так как покрываются небольшие предметы, например, детали физических приборов, ювелирные изделия и т. п., то платиновые ванны обычно имеют небольшой объем и представляют собой фарфоровые, стеклянные или металлические эмалированные сосуды, которые могут нагреваться снаружи. Выход по току небольшой (около 30—40%), благодаря обильному выделению водорода, ко-

торый делает осадок твердым. Однако при прокалке осадка в пламени го-  
релки водород улетучивается, а осадок не изменяется и пригоден для даль-  
нейшего употребления. Продолжительность процесса платинирования  
5—10 мин.

Согласно исследованию Кейтеля и Цшигнера [20], очень хорошие пла-  
тиновые покрытия дает нитритный электролит следующего состава:

10 г платины в виде динитро-диамина платины  $(NO_2)_2Pt(NH_3)_2$ ,  
100 г нитрата аммония  
10 г нитрата натрия  
1 л дистиллированной воды, содержащей 50 мл амиака  
(уд. вес 0,88).

Для приготовления диамино-соли берут концентрированный раствор хлорида платины и хлороплатинита натрия и вводят небольшой избыток концентрированного раствора нитрита натрия. При этом изменяется цвет от оранжевого до светло-желтого или почти бесцветного и выделяется газообразный азот. Нагревают до прекращения реакции и по охлаждении вводят небольшой избыток амиака. Осадок фильтруют и промывают щелочью. Для покрытия рекомендованы следующие условия:

Тонкие покрытия	Толстые покрытия
Время покрытия 15 сек.	5 мин.
Температура 95°	95°
Напряжение 4,5 вольта	2,4 вольта
Сила тока 9 А	3,1 А
Плотность тока 20 А/дм <sup>2</sup>	7 А/дм <sup>2</sup>
Выход по току 6,5% (на Pt <sup>II</sup> )	10% (на Pt <sup>III</sup> )

Во время платинирования ток медленно спадал. По мере использования раствора платина вводилась в виде динитро-диамина в количестве, равном выделенному на катоде. Грубе и Бейшер [45], исследуя ряд предложенных электролитов, нашли, что аммиачный раствор динитро-диамина платины является наилучшим электролитом для платинирования. Они исследовали ванны из: 1) фосфатов натрия, амmonия и платины (ванна Розелера), 2) щелочных платинатов солей органических кислот, 3) платиновых солей органических и неорганических кислот и 4) аммиачных растворов динитро-диаминоплатины. В своем исследовании они установили также, что растворы цианидов платины совершенно не могут быть применены для платинирования. В 1930 г. Дэвисом и Паузеллом [46] разработан способ применения щелочных платинатов, который рекомендован для платинирования в широком масштабе. Состав ванны следующий:

18,5 г/л гекса-окси-гидроплатината натрия  
 $Na_2Pt(OH)_6 \cdot 2H_2O$   
 5,1 г/л чистого едкого натра  
 5,1 г/л оксалата натрия  
 30,8 г/л сульфата натрия

Гекса-окси-гидроплатинат натрия  $Na_2Pt(OH)_6 \cdot 2H_2O$  для производственных целей приготавливается следующим образом (описано у Аткинсона [43]): 4260 г  $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  растворяют в 8 л горячей воды, этот раствор добавляется к 13,6 л воды, содержащей 426 г NaOH, затем вводят в горячий раствор 3834 г едкого натра в твердом виде. Раствор сильно кипятят;

когда весь едкий натр растворится, добавляют воды до 68,1 л и кипятят снова в течение 3—4 час., пока жидкость не станет светло-желтой, затем охлаждают до 20° и добавляют 45—70 л продажного этилового спирта при перемешивании, причем образуется мелкоизернистый осадок гекса-оксигидроплатината натрия, который промывается на фильтре 50%-ным спиртом и затем ацетоном. Полученные кристаллы сушатся при температуре не выше 40°. При приготовлении ванны  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяется в горячей воде, сульфат натрия, едкий натр и оксалат натрия растворяются каждый в отдельном сосуде и вводятся в платиновый раствор. Работают при температуре 65—80° при плотности тока 0,8 А/дм<sup>2</sup>. В течение 4 мин. при выходе по току в 100% получается осадок толщиной в 4,5 микрона. Аноды в этой ванне могут быть платиновые, но можно их заменить платинированными медными. Платинирование меди может быть произведено в этой же самой ванне, только слой платины надо отложить более толстый, чем 4,5 микрона. Самыми лучшими металлами для покрытий платиной по этому способу являются: золото, серебро, посеребренные поверхности, медь и латунь. Другие неблагородные металлы должны быть предварительно посеребрены или омеднены. Толщина получающихся покрытий из этой ванны за 5—10 мин.—0,5—1,0 микрон, что, по мнению авторов, является достаточным для получения бесспористого (относительно) платинового покрытия. Аткинсон [43] подтверждает, что данный электролит дает прекрасные платиновые покрытия, хотя указывает на некоторую неустойчивость электролита (электролит устойчив в течение 2 недель). Паузелл и Скотт [47], а также Дэвис и Скотт [48] в своих патентах вносят некоторые несущественные изменения, касающиеся количества проводящих солей в электролите. Из приведенных выше данных видно, что платинирование производится с успехом лишь в щелочной среде. Относительно поведения платины в кислой среде известна работа Грубе и Рейнгардта [49]. Они показали, что платина может растворяться на аноде и отлагаться на катоде при 75° из электролита, содержащего 0,1 M раствор платино-хлористоводородной кислоты с 0,5  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Полученный осадок на катоде после полировки имел тот же вид, что и прокатанная платина. Однако кислый, горячий раствор растворял неблагородный металл, на котором осаждалась платина.

В заключение обзора по платинированию можно указать на состав ванны, рекомендованный Bright Platinum Plating Co. в Лондоне для блестящих покрытий:

25 г хлорной платины
560 г фосфорнокислого натрия
112 г фосфорнокислого аммония
28 г новаренной соли
10 г буры
68 л воды при высокой температуре

Имеются еще и другие ванны, не приведенные в обзоре, так как их описание не имеет никакой ценности из-за отсутствия показателей процесса. В них имеются лишь неполные указания на состав электролита. Можно лишь указать на пропись Фелингса, приведенную в руководстве Пфанггаузера [15] для контактного платинирования:

10 г хлорной платины
200 г хлористого натрия
1 л воды

Среда щелочная, вводится едкий натр, температура возможно более высокая.

Платина может быть снята с изделий путем погружения платинированной поверхности в расплавленную смесь цианидов натрия и калия или же путем анодного растворения с графитовым или серебряным катодом в этой же среде.

Как уже указано, платинирование не является распространенным в технике процессом, хотя и применяется давно. Неразработанность процесса с растворимым анодом является сильным препятствием для развития платинирования. Процессы Кейтеля и Чигнера [20], Дэвиса и Пауэлла [46] способствовали росту электроплатинирования после 1931 г., однако у платины появился сильный соперник в области покрытий, а именно родий. Этот металл, обладающий более красивым цветом и большей отражательной способностью по сравнению с платиной, легко вытеснил из данной области платину. Химическая промышленность не может еще воспользоваться платинированными поверхностями для антикоррозионных целей, так как покрытия получаются пористые и не защищающие в достаточной степени неблагородный металл.

## 6. РОДИРОВАНИЕ

Из упомянутой выше статьи Негру [1] можно притти к заключению, что по количеству ежегодно добываемого металла родий далеко уступает не только платине, но и палладию и иридию. По данным Аткинсона и Репера [50], цена родия обычно такая же, как и платины, мировое производство в год около 10 000 унций, т. е. около 300 кг. Часть родия расходуется на термопары (в состав которых входит 90% Pt и 10% Rh), а также в качестве катализатора для окисления аммиака при производстве синтетической азотной кислоты и в ювелирном деле в виде сплава с золотом и серебром. Ограниченнное количество добываемого родия служит серьезным препятствием к широкому применению этого металла в гальванотехнике. Однако то обстоятельство, что родий обладает прекрасной отражательной способностью, уступая в этом отношении одному только серебру, перед которым, однако, он имеет то преимущество, что не тускнеет на воздухе под действием сероводорода, побудило некоторых исследователей заняться родиевыми покрытиями. Следует также отметить, что по твердости родиевые покрытия значительно превосходят покрытия из платины, палладия и серебра, не уступая в этом отношении никелю и хрому.

По данным Жоли и Лейде [51], компактный родий может быть выделен из двойного хлорида родия и щелочного металла (или аммония), а также и сульфатов, получаемых сплавлением металла с бисульфатом калия. Согласно патенту Мартино [52], родий может быть выделен из раствора, содержащего хлор-родат-натрия и соли магния с борной и лимонной кислотами. По данным Синамона [53], на практике применяются только два родиевых электролита: сульфатный и фосфатный.

Аткинсон и Репер [50] рекомендуют для родиривания раствор, содержащий нитриты родия и аммония в присутствии серной кислоты. Процесс проводится при 40° и при плотности тока 5 А на кв. фут.; при этом получаются белые, блестящие, почти беспористые покрытия с выходом по току до 45%, продолжительность процесса 5—15 мин. Орлова и Колонина [54] отлагали Rh из растворов сульфата или фосфата, полученных обработкой осадка Rh(OH)<sub>3</sub> соответствующими кислотами.

За последнее время появилось много работ, посвященных родиранию, что с несомненностью указывает на возросший интерес к применению родия в гальванотехнике [55; 56; 57; 58; 59; 60; 61].

## 7. ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ ПАЛЛАДИРОВАНИЯ И ПЛАТИНИРОВАНИЯ

Из материала, изложенного в предыдущих разделах, видно, что для электропокрытий применяются самые разнообразные соединения палладия, платины и родия. Часто эти соединения образуются в самой ванне или готовятся перед самым электролизом. При родиривании, например, хорошие результаты получаются при так называемом старении ванны, т. е. при известной выдержке электролита от момента приготовления до употребления.

В связи с этим наилучшим препаратом платиновых металлов для целей гальванотехники явились бы чистые металлы в виде губки или порошка. В таком виде металлы могут служить исходным материалом для приготовления ванны и не будут служить препятствием для изменения состава электролита, которое может быть вызвано тем или иным направлением процесса.

## 8. ПЕРСПЕКТИВЫ РАСШИРЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

Количества платиновых металлов, применяемых в настоящее время в гальванотехнике, очень невелики. Помимо большой стоимости этих металлов, препятствием к расширению их применения в качестве покрытий служит недостаточная разработанность условий электролиза соединений этих металлов и неясность некоторых явлений, имеющих место при этом.

Литература по покрытиям состоит в основном из патентов, расшифровка которых почти невозможна. Некоторые приведенные рецепты на практике не оправдываются, и необходимость большой научно-исследовательской работы не может вызывать никаких сомнений. При наличии научно-разработанных способов электроалладирования и электроплатинирования эти процессы, несомненно, имели бы серьезные перспективы для развития. Платинирование могло бы применяться в декоративных целях, а палладирование, помимо этого, и для защитных покрытий. Выше уже был приведен патент [19] на палладирование медной проволоки. Есть также указание [62] на возможность получения платинированного и палладированного никрома для применения в комбинированных катализаторах или в виде проволоки в электротехнике. Эти покрытия получаются не под током, а путем погружения в раствор с последующим прокаливанием при 800° С. Малая толщина получаемого при этом осадка и связанный с этим небольшой расход металлов снижает себестоимость покрытий.

Серьезная постановка научно-исследовательской работы по электрохимии платины и ее спутников может и должна стать серьезнейшим фактором для расширения применения платины и особенно палладия в гальванотехнике [63].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Negri, Известия Платинового ин-та, 1929, 7, 317 (извлечения из Revue Universelle de Mines, 7 ser., XX, 1928 (перевод с франц. Антипина)).
2. Tut und h i c, Zeit. Elektroch., 42, 21—7, 1936.
3. Гринберг, Шульман, Хорунженков, Известия - Платинового ин-та, 12, 119—32, 1935.
4. Чугаев и Фрицман, Известия Платинового ин-та, 2, 202, 1924.
5. Neumann, Zeit. ph. Ch., 14, 193, 1894.
6. E. Müller, Zeit. anorg. Chem., 26, 56, 1901.
7. F. Müller, Zeit. Elektroch., 34, 237, 1928.
8. Atkinson u. Raper, Journ. electrodepos. techn. soc., 8 (10)1, 933.
9. Smee, Electrometallurgy, вып. 1, 1841; вып. 2, 1843, Лондон.
10. Wöhler, Liebigs Ann., 146, 375, 1868.
11. Frantz, французский патент 107961; 1875, Bull. Soc. Chim., Paris, 25, 576, 1876.
12. Bertrand, Comp. Rend., 83, 854, 1876.
13. Schucht, Zeit. anal. Ch., 22, 242, 1883.
14. Pilé et Caggy, французский патент 165243, 1884.
15. Pfahausen, Die elektrolytische Metallniederschläge, 7-е изд., 1928 г., Берлин.
16. Thomas u. Burgum, английский патент 7853, 1894.
17. Smith, Amer. Chem. Journ., 13, 206, 1891, 14, 435, 1892.
18. Cowper-Coles, Chem. News, 79, 280, 1899.

19. Siebert u. Kohlweiler, герм. патент 430378, 1924.  
20. Keitel a. Zschiegner, Electroch. Soc., 59, 273; 1931, американский патент 1779436; 1929; английский патент 1779457; 1927.  
21. Booth u. Merlub-Sobel, Journ. Phys. Chem., 35, 3317, 1931.  
22. Powell u. Davis, английский патент 367587, 1931.  
23. Heraeus, немецкий патент 564088, 1931.  
24. Mond Nickel Co., Ltd. u. Raper, английский патент 381932, 1931.  
25. Mond Nickel Co., Ltd. u. Atkinson, английский патент 381931, 1931.  
26. Field u. Weill, Electroplating, вып. 3, 1938, Лондон.  
27. Mond Nickel Co., Ltd. u. Raper, английский патент 408244, 1932.  
28. Heraeus u. Langbein-Pefanhauser Werke A. G. в статье Богрица Metallwar. Ind. Galvanotechnik, 31, 1933.  
29. Heraeus, немецкий патент 587387, 1933.  
30. Hargrison, Deutsche Goldschmiede Ztg., 37, 32—34, 1937.  
31. Звягинцев, Амосова, Воробьева и Хананов, Журн. приклад. химии, 10, 1969, 1937.  
32. Atkinson, Trans. Faraday Soc., 26, 490, 1930.  
33. P. M. Developing Co., английский патент 370539; 1931.  
34. Grube u. Beischer, Zeit. Elektroch., 39, 131, 1933.  
35. Deutsche Gold.-u. Silberscheidenanstalt, германский патент 526745, 1926.  
36. Smith u. Keller, Amer. Chem. Journ., 12, 212, 1890.  
37. Joly u. Leidié, Compt. Rend., 116, 146, 1893.  
38. Классен, Электроанализ, перев. с 7-го немецк. изд. Романовского, М.—Л., 1934.  
39. Amberg, Zeit. Elektroch., 10, 386—7, 1904.  
40. Langness, Journ. Amer. Chem. Soc., 29, 459, 1907.  
41. Schneider, Techn. Ind., Schweiz. Chem. Ztg., 56—57, 1924.  
42. Лайнер и Кудрявцев, Основы гальванотехники, ч. II. М.—Л., 1938.  
43. Atkinson, Journ. Electrodepos. Techn. Soc., 13 (25), 1937.  
44. Wahl, Chem. News, 62, 33—40, 1892.  
45. Grube u. Beischer, Zeit. Elektroch., 39, 38, 1933.  
46. Davis a. Powell, Journ. Electrodepos. Techn. Soc., 13 (26), 1937.  
47. Powell a. Scott, английский патент 363569, 1931.  
48. Davis a. Scott, английский патент 391119, 1931—1933.  
49. Grube a. Reinhardt, Zeit. Elektroch., 39, 1933.  
50. Atkinson a. Raper, Journ. Electrodepos. Techn. Soc. 9, 77, 1934.  
51. Joly et Leidié, Compt. Rend., 112, 793, 1891.  
52. Martino, американский патент 1,073432, 1912.  
53. Cinamon, Brass. World, 28, 97, 1932.  
54. Орлова и Колонина, Коррозия и борьба с ней, 2, 33, 1940.  
55. Bergrat u. Brunck, Chem. Ztg., 61, 433—5, 1937.  
56. Fink a. Lambros, Electroch. soc., 63—11, 1933.  
57. Grube u. Audrieth, Z. f. Elektroch., 43, 880—6, 1937.  
58. Grube u. Bau-tschang, Z. f. Elektroch., 43, 35, 404—406, 1937.  
59. Grube u. Kesting, Z. f. Elektroch., 39, 948—58, 1933.  
60. Hargrison, Dtsch. Goldschmiede Ztg., 40, 331—2, 1937.  
61. Kushner, Metals a. Alloys, 11, 137, 1940.  
62. Гершенович и Котелков, Журн. приклад. химии, 11, 253—50, 1938.  
63. Клочко и Медведева, Ж. Пр. X, 15, 25 (1942).

## СОДЕРЖАНИЕ

*Стр.*

Предисловие редактора . . . . .	3
Б. В. Невский. Мировая добыча и потребление платиновых металлов . . . . .	5
В. А. Немилов. Сплавы платины и палладия и их применение . . . . .	21
А. М. Рубинштейн. Применение платины и палладия в лабораториях . . . . .	45
К. С. Топчиев. Перспективы применения палладия в качестве катализатора в производстве акрихина . . . . .	60
А. М. Рубинштейн. Применение платины и палладий в качестве катализаторов . . . . .	61
М. А. Ключко и З. С. Медведева. Применение палладия и платины для гальванических покрытий . . . . .	103

