

УДК 621.793.3

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И СОСТАВ СПЛАВА НИКЕЛЬ–ФОСФОР

© 2019 г. Е. Г. Винокуров^{1, *}, Г. М. Мухаметова¹,
В. В. Васильев¹, Т. Ф. Бурухина¹, В. Д. Скопинцев²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Московский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова, Москва, Россия

*E-mail: vin-62@mail.ru

Поступила в редакцию 04.02.2019 г.

После доработки 04.03.2019 г.

Принята к публикации 06.03.2019 г.

Рассмотрено влияние характеристик лигандов и комплексных соединений никеля на скорость автотокаталитического (химического) осаждения покрытий никель–фосфор и содержание в них фосфора. Установлено, что наибольшее влияние на скорость процесса оказывают заряд комплекса и дентатность лиганда, а на содержание фосфора в покрытии — зарядовое число и устойчивость комплексного иона. Получены математические модели, описывающие взаимосвязь между скоростью осаждения, составом покрытия и характеристиками лигандов. Предложены рекомендации по выбору лигандного состава растворов для химического осаждения сплава никель–фосфор.

Ключевые слова: химическое никелирование, комплексообразование, покрытия Ni–P, комплексы никеля, скорость осаждения

DOI: 10.1134/S0040357119040134

ВВЕДЕНИЕ

Покрытия сплавом Ni–P, полученные химическим восстановлением, используются в качестве декоративных и функциональных покрытий в различных отраслях промышленности [1, 2].

Характерной особенностью процесса химического никелирования является многокомпонентность применяемых растворов, отражающая разнообразие и сложность процессов, протекающих в объеме раствора и на каталитически активной поверхности [1, 3]. Длительное использование раствора возможно только при наличии в нем лигандов, связывающих ионы никеля в комплексные соединения, что препятствует образованию малорастворимых фосфитов и основных соединений никеля, частицы которых являются инициаторами реакции в объеме раствора, а также наличия в растворе стабилизаторов, активаторов и буферных добавок [4–8].

Для проведения процесса предложено использование различных лигандов, образующих комплексы с ионами никеля, как в кислой, так и в щелочной среде [1, 3, 4, 9, 10]. В качестве лигандов предложены неорганические вещества (аммиак, борфтористоводородная кислота, пирофосфаты) и многочисленные органические мо-

нокарбоновые кислоты (уксусная, пропионовая), дикарбоновые кислоты (малоновая, янтарная, глутаровая), гидроксокислоты (молочная, лимонная, гликолевая) и аминокислоты (глицин, аспарагиновая, этилендиаминтетрауксусная), а также амины (например, этилендиамин). Скорость осаждения покрытий при данной температуре во многом определяется природой лиганда в составе раствора химического никелирования. Использование никелевых комплексов позволяет осуществлять процесс при высоких значениях pH, соответствующих нейтральной или слабощелочной среде, и высоких температурах (98–99°C), обеспечивая не только стабильность раствора, но и высокую скорость осаждения. Влияние лигандов также распространяется и на содержание фосфора в получаемом покрытии [10, 11]. Наиболее эффективными для обеспечения высокой скорости осаждения покрытий при длительном использовании являются билигандные растворы химического никелирования [12].

В предложенных различными учеными механизмах восстановления ионов никеля [13–15] не рассматривается влияние характеристик комплексных ионов никеля на параметры процесса химического осаждения покрытий. В то же время на примере электроосаждения хрома и различных

сплавов показана значительная роль комплексных соединений и предложены модели выбора лигандов [16, 17].

Вопрос прогнозирования эффективности различных никелевых комплексов в отношении автокаталитического восстановления до сих пор остается открытым, и выбор лигандов для растворов, используемых в промышленности, осуществляется эмпирически. Предположение о зависимости скорости разряда никелевых комплексов от их константы устойчивости [3, 9] не подтверждается экспериментальными данными, согласно которым скорость осаждения Ni–P покрытий из растворов, содержащих комплексы различной прочности, близки [18]. По-видимому, никелевые комплексы не только присутствуют в растворе, но и входят в той или иной форме в состав интермедиата, адсорбированного на каталитически активной поверхности, скорость разряда которого и определяет скорость осаждения металла [6, 19]. Можно предположить, что на образование интермедиата и легкость его разряда могут влиять дентатность лиганда, заряд образующейся частицы и ее пространственное строение. Эти характеристики определяются как природой лиганда, так и величиной pH в объеме раствора и вблизи каталитической поверхности.

Целью данной работы является оценка влияния характеристик лигандов (дентатность D) и комплексных соединений (КС) (заряда Z и константы устойчивости КС $\lg\beta$) никеля на скорость осаждения покрытий Ni–P (V), никеля (V_{Ni}) и содержание фосфора в них (w_p) при химическом восстановлении комплексов никеля гипофосфитом натрия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ввиду недостаточности сведений о составе и прочности КС никеля при повышенных температурах эксперименты проводились при комнатной температуре. В этих условиях ощутимых скоростей осаждения покрытий можно добиться только в щелочных растворах. Растворы для осаждения покрытий содержали [20]: сульфат никеля 0.12 М, гипофосфит натрия 0.36 М, аммиак $NH_3 \cdot H_2O$ 0.24 М, а также лиганд c , где c – концентрация лиганда с 10% избытком, обеспечивающая насыщение внутренней координационной сферы КС (NH_3 $c = 0.8$ М; моноэтаноламин (МЭА) – 0.39 М; аминоксусная кислота (NH_2CH_2COOH) – 0.39 М; аланин ($NH_2CH(CH_3)COOH$) – 0.39 М; сульфосалициловая кислота ($C_7H_6O_6S$) – 0.26 М; пирофосфат натрия ($Na_4P_2O_7$) – 0.39 М; цитрат натрия ($Na_3C_6H_5O_7$) – 0.26 М; иминодиуксусная кислота (ИДА) – 0.26 М; этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) – 0.13 М. Для всех растворов устанавливали исходное значение pH, равное 8.5,

с помощью корректировки раствором NaOH. Удельная площадь загрузки покрываемой поверхности составляла $2.5 \text{ дм}^2/\text{л}$. Покрытия получали осаждением на стальные (сталь 08 кп) пластины при температуре раствора $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Образцы обезжиривали четыреххлористым углеродом, а затем суспензией венской извести, промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы. Перед началом эксперимента стальную пластину активировали в растворе H_2SO_4 (10 мас. %), затем промывали дистиллированной водой и погружали в раствор для нанесения покрытий. Для быстрой инициализации выделения никеля образцы приводили в краткосрочный контакт в растворе с алюминиевым стержнем. Длительность осаждения покрытий составляла 22–24 ч. После осаждения покрытий образцы промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы.

Учитывая время (t , ч), в течение которого проводилось никелирование, массу выделившегося осадка (m , г), площадь образца (A , см^2) и содержание фосфора в покрытии (w_p , мас. %), вычисляли скорость осаждения покрытия сплавом (V , $\text{мг}/(\text{см}^2 \text{ ч})$) и никеля (V_{Ni} , $\text{мг}/(\text{см}^2 \text{ ч})$) по формулам

$$V = m \times 10^3 / (A \times t), \quad (1)$$

$$V_{Ni} = (100 - w_p) \times V / 100. \quad (2)$$

Содержание фосфора в покрытии определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионном спектрометре EDX-7000 (Shimadzu, Япония).

Для определения кажущейся энергии активации (E_a) проводили не менее четырех аналогичных экспериментов при температурах от 22 до 95°C . Кажущуюся энергию активации оценивали по тангенсу угла наклона, равному $(-E_a/2.3R)$, прямолинейной зависимости $\lg V$ от $1/T$.

Для построения математической модели, устанавливающей связь между характеристиками лигандов и комплексных соединений никеля, использовали методику пассивного эксперимента [21]. При построении модели все физические величины факторов нормировались и принимали значения от 0 до 1:

$$X_i = (Z_i - Z_{\min}) / (Z_{\max} - Z_{\min}), \quad (3)$$

где i – индекс фактора ($i = 1$ – дентатность, 2 – зарядовое число, 3 – логарифм константы устойчивости); Z – физическая величина фактора; X – нормированная величина фактора. Это позволяло оценить степень влияния каждого из факторов на скорость осаждения и содержание фосфора в сплаве.

Таблица 1. Влияние характеристик лигандов и комплексных соединений на скорость осаждения покрытий Ni–P

Лиганд (молекула или ион)	<i>D</i>	<i>Z</i>	$\lg \beta_n$	<i>V</i> , мг/(см ² ч)	<i>w_p</i> , мас. %
NH ₃	1	+2	8.01 [22]	0.837	9.25
NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (МЭА)	2	+2	7.10 [23]	0.474	8.07
NH ₂ CH ₂ COO [–]	2	–1	14.0 [24]	0.300	10.77
CH ₂ CH(NH ₂)COO [–]	2	–1	13.05 [24]	0.348	9.23
([–] SO ₃)C ₆ H ₄ (OH)COO [–] (сульфосалицилат-ион)	2	–2	10.81 [22]	0.411	9.35
P ₂ O ₇ ^{4–} (пирофосфат-ион)	2	–6	7.19 [22]	0.032	15.68
C ₆ H ₅ O ₇ ^{3–} (цитрат-ион)	3	–1	5.40 [22]	0.245	14.02
ИДА ^{2–} иминодиацетат-ион	3	–2	14.9 [24]	0	–
ЭДТА ^{4–} (этилендиаминтетра-ацетат-ион)	6	–2	18.60 [22]	0	–

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

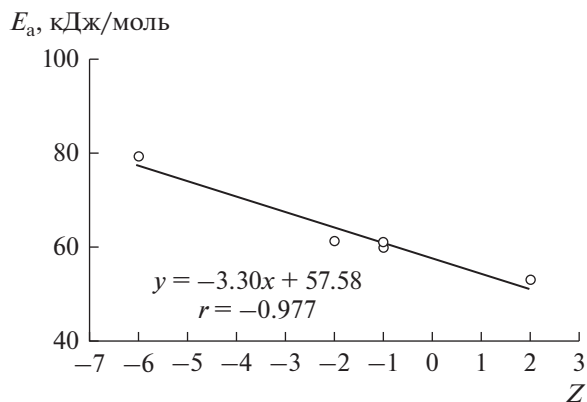
Сравнение скоростей осаждения покрытий из растворов КС с одинаковым зарядовым числом и близкими константами устойчивости, но образованными с лигандами разной дентатности (аммиака с дентатностью 1 и МЭА с дентатностью 2), показывает, что *V* в аммиачном растворе выше (0.837 мг/(см² ч)), чем в растворе с МЭА (0.474 мг/(см² ч)). Аналогичная зависимость наблюдается и при переходе от системы с глицинатными КС (дентатность 2) к цитратным КС (дентатность 3) (табл. 1). Более устойчивое КС с глицином ($\lg \beta_3 = 14.0$) обеспечивает большую скорость осаждения по сравнению с цитрат-ионом ($\lg \beta_1 = 7.1$) (соответственно 0.300 и 0.245 мг/(см² ч)). Можно предположить, что повышение дентатности лиганда понижает скорость осаждения покрытий, затрудняя разряд КС.

Для оценки влияния зарядового числа на скорость осаждения покрытия были исследованы растворы на основе КС никеля с бидентатными лигандами из ряда МЭА, P₂O₇^{4–}, обладающих близкими значениями констант устойчивости ($\lg \beta_3 = 7.1$ для [Ni(МЭА)₃]²⁺ и $\lg \beta_2 = 7.19$ для [Ni(P₂O₇)₂]^{6–}). Предположение о том, что при близости констант устойчивости можно ожидать сопоставимых скоростей формирования покрытия, опровергается экспериментальными данными: скорость осаждения в растворах моноэтаноламиновых КС (0.474 мг/(см² ч)) на порядок выше, чем в растворе пирофосфатных КС (0.032 мг/(см² ч)). Такой эффект может быть обусловлен разным зарядовым числом комплекса (+2 для [Ni(МЭА)₃]²⁺ и –6 для [Ni(P₂O₇)₂]^{6–}). Подобный эффект наблюдается и при переходе от растворов с глицинатными КС (зарядовое число –1) к пирофосфатным (зарядовое число –6): скорость осаждения уменьшается от 0.300 до 0.032 мг/(см² ч), в то время как ком-

плексные соединения становятся менее прочными. Заряд пирофосфатного КС отрицательнее заряда глицинатного КС, что приводит к затруднению протекания реакции восстановления, вероятно, вызванному отталкиванием между одноименными зарядами пирофосфатного КС и гипофосфит-иона. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии зарядового числа восстанавливаемого комплекса на скорость осаждения покрытия.

Наименьшие величины кажущейся энергии активации восстановления металла получены при разряде КС с положительными значениями зарядового числа (рис. 1), что свидетельствует о значительном вкладе электростатической составляющей в кажущуюся энергию активации [25].

Сравнение растворов комплексов никеля с бидентатными лигандами (анионы глицина и сульфосалициловой кислоты), образующих КС с близкими значениями констант устойчивости, показывает, что скорость осаждения выше в растворе с

**Рис. 1.** Влияние зарядового числа никелевого комплекса на кажущуюся энергию активации реакции осаждения покрытий сплавом Ni–P.

сульфосалициловой кислотой, несмотря на более отрицательный заряд КС никеля с сульфосалициловой кислотой, что можно связать со специфическим влиянием бензольного кольца.

При этом содержание фосфора в получаемом покрытии мало зависит от дентатности лиганда и зарядового числа комплекса. Исключение составляют пирофосфат- и цитрат-ионы, разряд которых сопровождается значительным включением фосфора в покрытие с одновременным снижением скорости осаждения (табл. 1). Подобную закономерность можно объяснить стерическим фактором: к повышенному включению фосфора в покрытие приводят затруднения с восстановлением никеля из объемных комплексных частиц; кроме того, возможно частичное восстановление фосфора из $P_2O_7^{4-}$ -иона.

Таким образом, основными факторами, влияющими на скорость осаждения покрытий, являются дентатность лиганда и заряд КС. Для оценки степени влияния каждого из рассматриваемых параметров была построена линейная математическая модель вида

$$V = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3, \quad (4)$$

устанавливающая связь между скоростью осаждения покрытия и нормированными значениями дентатности лиганда, зарядового числа и логарифма константы устойчивости КС никеля, преобладающего в растворе.

Методом регрессионного анализа [21] была получена зависимость

$$V = 0.108 - 0.447X_1 + 0.578X_2 - 0.047X_3. \quad (5)$$

Для определения уровня значимости полученных коэффициентов регрессии на основании их значений и дисперсии воспроизводимости ($S_{\text{воспр}}^2 = 0.0043$ с числом степеней свободы $f_{\text{воспр}} = 5$) был рассчитан t -критерий Стьюдента (с учетом элементов ковариационной матрицы). Вычисленные значения t -критерия для коэффициентов уравнения соответственно равны $t_0 = 1.64$, $t_1 = 4.19$, $t_2 = 7.20$ и $t_3 = 0.53$. Для коэффициентов a_2 , a_3 они больше критического значения $t_{\text{кр}} = 2.57$ ($p = 0.95$, $f = 5$), что удовлетворяет требованию значимости коэффициентов. Для коэффициентов a_0 и a_3 они меньше критического значения и, следовательно, как незначимые должны быть исключены из модели. После пересчета коэффициентов получено следующее уравнение:

$$V = -0.404X_1 + 0.684X_2. \quad (6)$$

Вычисленные значения t -критерия для коэффициентов этого уравнения соответственно принимают значения $t_1 = 6.01$ и $t_2 = 16.32$, что больше критической величины $t_{\text{кр}} = 2.57$, и, следовательно, все коэффициенты этого уравнения значимы.

Для оценки адекватности модели с помощью критерия Фишера рассчитаны дисперсия воспроизводимости ($S_{\text{воспр}}^2 = 0.0043$; $f_{\text{воспр}} = 5$) и дисперсия адекватности ($S_{\text{ад}}^2 = 0.0164$; $f_{\text{ад}} = 7$), вычислено экспериментальное значение критерия Фишера $F_{\text{эксп}} = 3.81$, которое меньше критической величины $F_{\text{кр}}(7; 5) = 4.88$ для уровня значимости 0.05, что свидетельствует об адекватности модели.

После проведения подобных расчетов, оценки значимости коэффициентов и проверки адекватности модели ($F_{\text{эксп}} = 3.89$ меньше $F_{\text{кр}}(7; 5) = 4.88$) получено аналогичное уравнение, связывающее скорость осаждения никеля с дентатностью лиганда и зарядовым числом комплекса никеля:

$$V_{\text{Ni}} = -0.370X_1 + 0.621X_2. \quad (7)$$

Оба уравнения регрессии показывают, что наибольшее влияние на скорость осаждения покрытий и никеля из КС оказывают дентатность лиганда и зарядовое число комплексного иона, убывая по степени влияния, согласно абсолютным значениям коэффициентов в ряду: заряд комплекса никеля > дентатность лиганда.

При исследовании осаждения покрытий Ni–P из растворов различных комплексов никеля установлено, что наибольшими скоростями характеризуются системы с аммиаком и МЭА. Скорость осаждения никель-фосфорных покрытий растет при снижении дентатности лиганда и увеличении алгебраического значения зарядового числа КС. По-видимому, формирование адсорбированного на каталитической поверхности интермедиата на основе положительно заряженных монодентатных КС никеля обуславливает повышенную склонность к разряду под действием гипофосфита. В то же время устойчивость КС в отношении его диссоциации в растворе не сказывается на склонности его к разряду с образованием никель-фосфорного покрытия.

Для оценки степени влияния каждого из рассматриваемых факторов была получена математическая модель, описывающая содержание фосфора в покрытии:

$$w_p = 15.39 + 1.48X_1 - 6.15X_2 - 2.96X_3. \quad (8)$$

При известной дисперсии воспроизводимости определения содержания фосфора ($S_{\text{воспр}}^2 = 0.3963$; $f_{\text{воспр}} = 3$) проверка по критерию Стьюдента показала, что только коэффициент при X_1 оказался незначимым ($t_1 = 1.52$ меньше критического значения $t_{\text{кр}} = 3.18$ для $p = 0.95$, $f_{\text{воспр}} = 3$). После исключения из модели фактора X_1 (дентатность) и пересчета коэффициентов получено уравнение

$$w_p = 16.522 - 6.562X_2 - 3.238X_3, \quad (9)$$

все коэффициенты которого значимы и оно адекватно описывает экспериментальные данные ($F_{\text{эсп}} = 6.52$ меньше $F_{\text{кр}}(4; 3) = 9.12$ для $p = 0.95$).

Уравнение регрессии показывает, что наибольшее влияние на содержание фосфора в покрытии оказывают не дентатность лиганда, а зарядовое число и затем устойчивость комплексного иона.

При переходе от нормированных переменных к естественным числовым характеристикам факторов получены следующие уравнения математических моделей для скорости осаждения покрытий, никеля и содержания фосфора:

$$V = 0.594 - 0.081Z_1 + 0.086Z_2, \quad (10)$$

$$V_{\text{Ni}} = 0.540 - 0.074Z_1 + 0.085Z_2, \quad (11)$$

$$w_p = 13.631 - 0.820Z_2 - 0.377Z_3. \quad (12)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные о влиянии характеристик лигандов и комплексных соединений на скорость осаждения никель-фосфорных покрытий и их состав позволяют сформулировать следующие правила выбора лигандов и/или комплексных соединений никеля для разработки новых высокоэффективных растворов автокаталитического (химического) осаждения покрытий на основе никеля с различным содержанием фосфора:

1) для обеспечения высокой скорости осаждения покрытий необходимо выбирать лиганды с меньшей дентатностью и образующих КС с ионами никеля с положительным зарядовым числом (предпочтительно +2);

2) для осаждения покрытий с высоким содержанием фосфора необходимо выбирать лиганды, образующие с ионами никеля комплексные ионы, имеющими как можно более отрицательный заряд и обладающие наименьшей устойчивостью;

3) для обеспечения формирования покрытий с низким содержанием фосфора необходимо стремиться к выбору лигандов, которые образуют с ионами никеля комплексные ионы с высокой устойчивостью и положительным зарядовым числом.

Исследование проведено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения базовой части государственного задания 10.4556.2017/6.7.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	площадь покрытия, см ²
D	дентатность лиганда

E_a	кажущаяся энергия активации, кДж/моль
F	критерий Фишера
f	число степеней свободы
m	масса покрытия, г
$S_{\text{ад}}^2$	дисперсия адекватности
$S_{\text{воспр}}^2$	дисперсия воспроизводимости
t	время, ч
V	скорость осаждения, мкм/ч
w	массовая доля, %
Z	зарядовое число (заряд) комплекса
β	константа устойчивости комплекса

ИНДЕКСЫ

i	номера факторов
max	максимальное значение
min	минимальное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скопинцев В.Д., Винокуров Е.Г. Теоретические и прикладные аспекты автокаталитического формирования покрытий на основе сплава никель-фосфор. М.: ВИНТИ, 2018.
2. Sudagar J., Lian J., Sha W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review // J. Alloys and Compounds. 2013. V. 571. № 15. P. 183.
3. Mallory G.O., Hajdu J.B. Electroless Plating: Fundamentals and Applications. Norwich, N.Y.: American Electroplaters and Surface Finishing Society, 1996.
4. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. 2-е изд. Л.: Химия, 1977.
5. Gokhzaev M.B., Morgunov A.V., Skopintsev V.D. Optimizing solution composition for the chemical deposition of nickel-copper-phosphorus alloys // Inorganic Materials. 2008. V. 44. № 12. P. 1319. [Гокжаев М.Б., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Оптимизация состава раствора для получения химических никель-медь-фосфорных покрытий // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1461.]
6. Cavallotti P.L., Magagnin L., Cavallotti C. Influence of added elements on autocatalytic chemical deposition electroless Ni-P // Electrochimica Acta. 2013. V. 114. P. 805. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.083>
7. Salgado G., Cavallotti P.L. Characteristics of the chemical reduction of nickel alloys with hypophosphite // Plating. 1972. V. 59. № 7. P. 665.
8. Vinokurov E.G., Morgunov A.V., Skopintsev V.D. Compositional optimization of chemical copper-doped nickel-phosphorus coatings // Inorganic Materials. 2015. V. 51. № 8. P. 788. [Винокуров Е.Г., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Оптимизация состава химических никель-фосфорных покрытий, легированных ме-

- дью // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 859.]
9. *Schlesinger M.* Electroless deposition of nickel // *Modern Electroplating*. Fifth Edition. Hoboken, N.J.: Wiley, 2011. P. 447.
 10. *Fujun L.I., Ding L.I.U., Tao Y.E.* Effect of complexing agent on low phosphorus electroless nickel plating // *Plat. Finish*. 2018. V. 40. № 10. P. 6.
 11. *Ashtiani A.A., Faraji S., Iranagh S.A., et al.* The study of electroless Ni-P alloys with different complexing agents on Ck45 steel substrate // *Arabian Journal of Chemistry*. 2017. V. 10. Suppl. 2. P. S1541. <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2013.05.015>
 12. *Скопинцев В.Д., Моргунов А.В., Винокуров Е.Г., Невмятулина Х.А.* Повышение производительности процесса химического никелирования // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2016. Т. 24. № 3. С. 26.
 13. *Bremner J.G.M.* Nickel plating by chemical reduction // *Nature*. 1948. V. 162. P. 183. <https://doi.org/10.1038/162183b0>
 14. *Cavallotti P., Salvago G.* Studies on chemical reduction of nickel and cobalt by hypophosphite. Pt. 2. Characteristics of process // *Electrochem. Metall*. 1968. V. 3. № 3. P. 239.
 15. *Горбунова К.М., Никифорова А.А.* Восстановление никеля гипофосфитом. Вопросы механизма реакции // *Журн. физ. химии*. 1954. Т. 28. № 5. С. 896.
 16. *Vinokurov E.G.* Thermodynamic probability model of ligand selection in solutions designed for electrodeposition of alloys and multivalent metals // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2010. V. 46. № 5. P. 615. [*Винокуров Е.Г.* Вероятностно-термодинамическая модель выбора лигандов при разработке составов растворов для электроосаждения сплавов и мультивалентных металлов // *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46. № 5. С. 543.]
 17. *Vinokurov E.G., Demidov A.V., Bondar' V.V.* Physico-chemical model for choosing complexes for chromium-plating solutions based on Cr(III) compounds // *Russian J. Coordination Chemistry*. 2005. V. 31. № 1. P. 14. [*Винокуров Е.Г., Демидов А.В., Бондарь В.В.* Физико-химическая модель выбора комплексов для растворов хромирования на основе соединений Cr(III) // *Координационная химия*. 2005. Т. 31. № 1. С. 17.]
 18. *Винокуров Е.Г., Скопинцев В.Д., Невмятулина Х.А., Моргунов А.В.* Ресурсосберегающая технология химического никелирования // *Хим. пром-сть сегодня*. 2016. № 10. С. 18.
 19. *Djokic S.S., Cavallotti P.L.* Electroless Deposition: Theory and Applications // *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2010. V. 48. P. 251. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-5589-0_6
 20. *Винокуров Е.Г., Жигунов Ф.Н., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д.* Осаждение химических покрытий никель-фосфор и никель-фосфор-медь из глицинатных растворов // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2015. Т. 23. № 3. С. 40.
 21. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985.
 22. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971.
 23. *Тимофеева Е.Г., Галкина Г.И., Корочкина Е.А.* Константы устойчивости комплексов никеля с моноэтаноламином в водных растворах // *Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева*. Вып. 62. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1969. С. 262.
 24. *Perrin D.D.* Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part B. Oxford: Pergamon Press, 1983.
 25. *Moelwyn-Hughes E.A.* The Chemical Statics and Kinetics of Solutions. London: Academic Press, 1971.