

История электрохимии. 2. Электролиз

Первые эксперименты по электролизу воды и растворов (1800 – 1801)

Работы Дэви

Работы Фарадея

Хлорный электролиз

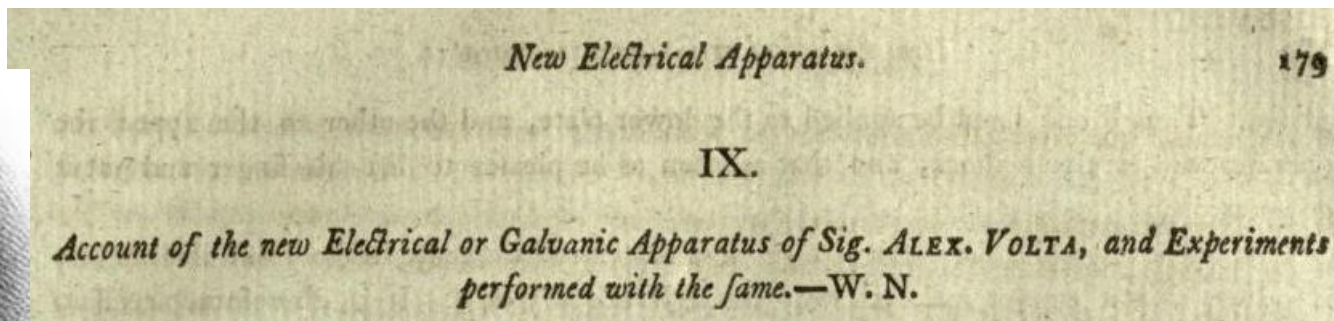
Работы Е.И. Шпитальского и сотрубников в МГУ



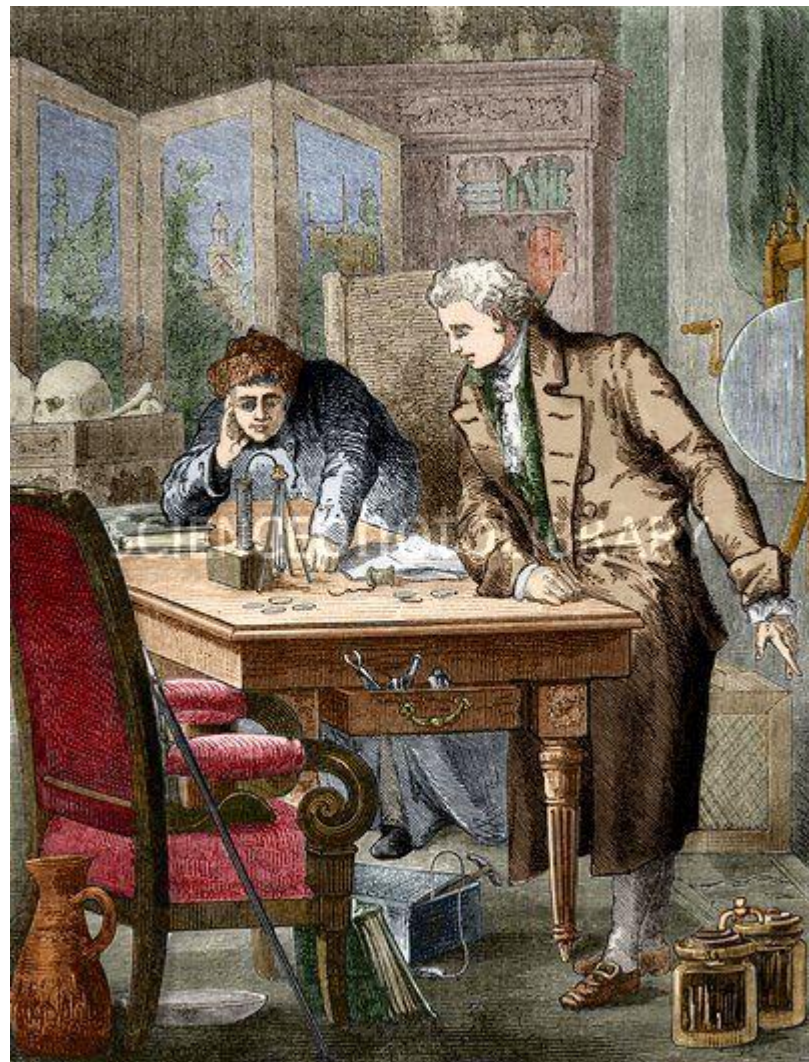
William Nicholson
(1753 - 1815)

С платиновыми электродами речная вода разлагалась на водород и кислород.

В экспериментах также участвовал врач **Anthony Carlisle** (1768 – 1840)



Philosophical J.
IV (1800) 179-187



VII.

FORTGESETZTE BEOBACHTUNGEN über chemische Wirkungen der galvani- schen Electricität,

von [Ann Phys 7\(1801\)88-113](#)

W. C R U I C K S H A N K

zu Woolwich. *)

(*Annalen der Physik*, VI, 360.)

1. *Fernere Bemerkungen über die Zersetzung des Wassers, und einiger Niederschläge aus Auflösungen, durch galvanische Electricität. Versuch einer Theorie derselben.*



II. [Ann Phys 9\(1801\)353-6](#)

WILL. CRUIKSHANK'S

*kurze Nachricht von seinen fernern Ver-
suchen mit dem galvanischen Trog-
apparate. *)*

Ich bediene mich noch immer meines neuen galva-
nischen Apparats oder Troges aus Silber- und Zink-
platten, die am Rande Paar für Paar zusammenge-
löthet sind, (*Annalen*, VII, 99,) ohne dafs ich bis
jetzt nöthig gehabt hätte, auch nur eine einzige
Platte herauszunehmen. Werden die Zellen aufs
neue mit Salzwasser, unter das etwas Salzfäure ge-

William Cumberland Cruikshank
(1745? – 1810?)

Электролиз воды и растворов,

выделение металлов

To make the experiment in as refined a form as possible, I procured two hollow cones of pure gold containing about 25 grains of water each, they were filled with distilled water, connected together by a moistened piece of amianthus which had been used in the former experiments, and exposed to the action of a VOLTAIC battery of 100 pairs of plates of copper and zinc of 6 inches square, in which the fluid was a solution of alum and diluted sulphuric acid. In ten minutes the water in the negative tube had gained the power of giving a slight blue tint to litmus paper: and the water in the positive tube rendered it red. The process was continued for 14 hours; the acid increased in quantity during the whole time, and the water became at last very sour to the taste. The alkaline properties of the fluid in the other tube, on the contrary, remained stationary, and at the end of the time, it did not act upon litmus or turmeric paper more than in the first trial.

**Электролиз
воды:**
изменение
pH при
разделении
пространств
электродов

When metallic solutions were employed, metallic crystals or depositions were formed, as in common GALVANIC experiments, on the negative wire, and oxide was likewise deposited round it; and a great excess of acid was soon found in the opposite cup. With solutions of iron, zinc, and tin, this effect took place, as well as with the more oxidable metals: when muriate of iron was used, the black substance deposited upon the wire was magnetic, and dissolved with effervescence in muriatic acid; and when sulphate of zinc was used, a gray powder possessed of the metallic lustre, and likewise soluble with effervescence, appeared; and in all cases acid in excess was exhibited on the positive side.

Электролиз солей металлов: катодное подщелачивание

The metals and the metallic oxides passed towards the negative surface like the alkalis, and collected round it. In a case in which solution of nitrate of silver was used on the positive side, and distilled water on the negative, silver appeared on the whole of the transmitting amianthus, so as to cover it with a thin metallic film.

The time required for these transmissions (the quantity and intensity of the electricity, and other circumstances remaining the same) seemed to be in some proportion as the length of the intermediate volume of water. Thus when with the power of 100, sulphate of potash was on the negative side, and distilled water on the positive side, the distance between the wires being only an inch, sulphuric acid, in sufficient quantity to be very manifest, was found in the water in less than five minutes: but when the tubes were connected by an intermediate vessel of pure water, so as to make the circuit 8 inches, 14 hours were required to produce the same effect.

Перенос ионов
в ходе электролиза

**Electro-Chemical Researches, on the
Decomposition of the Earths; With
Observations on the Metals Obtained from
the Alkaline Earths, and on the Amalgam
Procured from Ammonia**

Humphry Davy

Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1808 **98**, 333-370, published 1 January
1808

Электролиз твердых соединений
(увлажненных), с образованием
амальгам

a globule of mercury, electrified by the power of the battery of 500, weakly charged, was made to act upon a surface of slightly moistened barytes, fixed upon a plate of platina. The mercury gradually became less fluid, and after a few minutes was found covered with a white film of barytes

The earths were slightly moistened, and mixed with one-third of red oxide of mercury, the mixture was placed on a plate of platina, a cavity was made in the upper part of it to receive a globule of mercury, of from fifty to 60 grains in weight, the whole was covered by a film of naphtha, and the plate was made positive, and the mercury negative, by a proper communication with the battery of five hundred.

The Bakerian Lecture: On Some New Phenomena of Chemical Changes Produced by Electricity, Particularly the Decomposition of the Fixed Alkalies, and the Exhibition of the New Substances Which Constitute Their Bases; And on the General Nature of Alkaline Bodies

Humphry Davy

Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1808 98, 1-44, published 1 January 1808

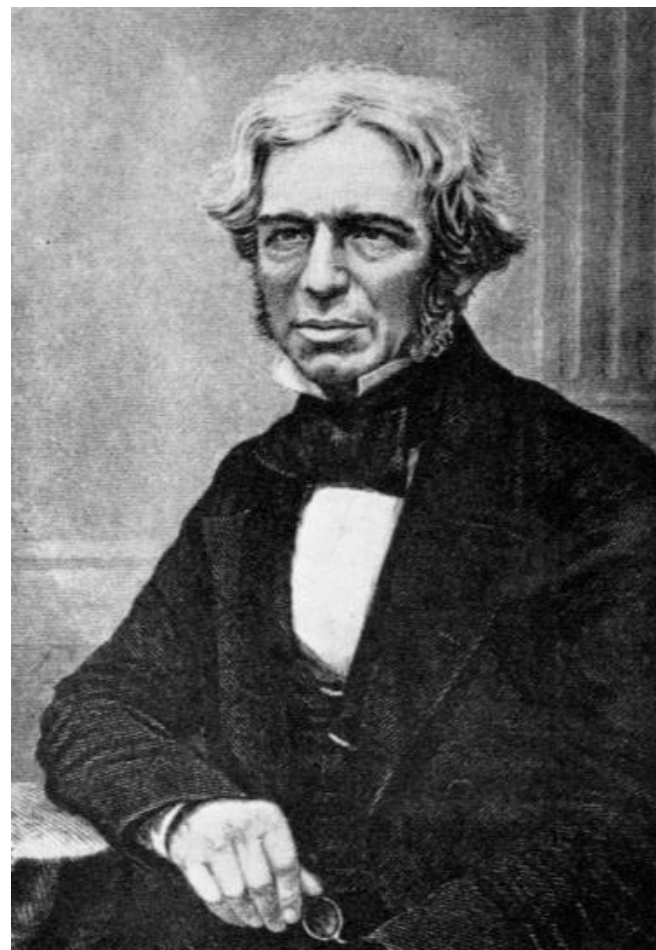
Электролиз
расплавов

The presence of water appearing thus to prevent any decomposition, I used potash in igneous fusion. By means of a stream of oxygene gas from a gasometer applied to the flame of a spirit lamp, which was thrown on a platina spoon containing potash, this alkali was kept for some minutes in a strong red heat, and in a state of perfect fluidity. The spoon was preserved in communication with the positive side of the battery of the power of 100 of 6 inches, highly charged ; and the connection from the negative side was made by a platina wire.

By this arrangement some brilliant phenomena were produced. The potash appeared a conductor in a high degree, and as long as the communication was preserved, a most intense light was exhibited at the negative wire, and a column of flame, which seemed to be owing to the developement of combustibile matter, arose from the point of contact.

«When electrochemical decomposition takes place, there is determined as accurately as possible, and it is here great reason to believe that the quantity of matter decomposed is not proportionate to the intensity, but to the quantity of electricity passed.» *Trans. Roy. Soc. London 123 (1833) 39*

“Volta-electrometer”:



Anions

Oxygen....	8
Chlorine...	35.5
Iodine.....	126
Bromine...	78.3
Fluorine...	18.7
Cyanogen	26
Sulphuric acid.....	40

Selenic acid	64
Nitric acid.	54
Chloric acid	75.5
Phosphoric acid.....	35.7
Carbonic acid.....	22
Boracic acid.....	24
Acetic acid	51

Tartaric acid.....	66
Citric acid.	58
Oxalic acid	36
Sulphur (?)	16
Selenium (?).....	
Sulpho-cyanogen	

Cations.

Hydrogen	1
Potassium.	39.2
Sodium....	23.3
Lithium...	10
Barium....	68.7
Strontium.	43.8
Calcium...	20.5
Magnesium	12.7
Manganese	27.7
Zinc.....	32.5
Tin.....	57.9
Lead.....	103.5
Iron.....	28
Copper....	31.6

Cadmium	55.8
Cerium....	46
Cobalt....	29.5
Nickel.....	29.5
Antimony.	64.6?
Bismuth...	71
Mercury...	200
Silver.....	108
Platina....	98.6?
Gold.....	(?)
Ammonia..	17
Potassa....	47.2

Soda.....	31.3
Lithia.....	18
Baryta....	76.7
Strontia...	51.8
Lime.....	28
Magnesia..	20.7
Alumina... (?)	
Protoxides generally	
Quinia....	171.6
Cinchona..	160
Morphia...	290
Vegeto-alkalies generally.	

М. Фарадей, Избранные работы по электричеству. М.-Л.: Гос. объединенное научно-техническое изд-во, 1939.

Терминология: электрод, электролит, анод, катод, анион, катион, электролиз.

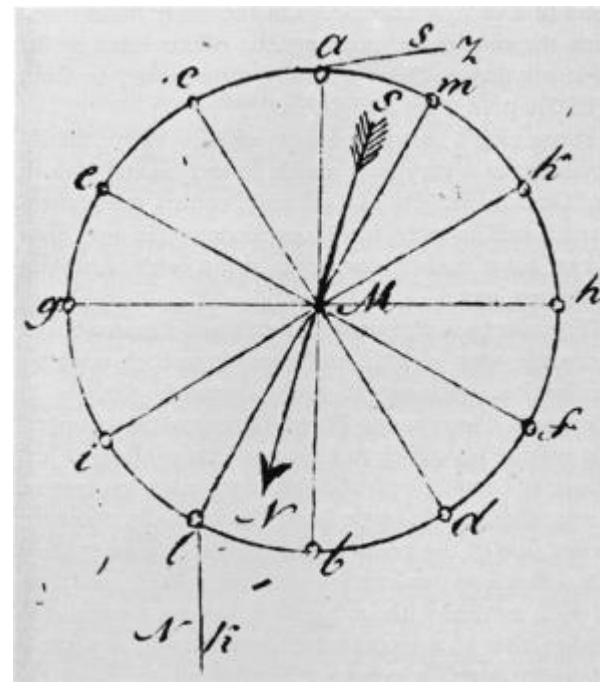
Анодом, следовательно, мы называем поверхность, через которую электрический ток согласно нашему современному выражению входит: это есть *отрицательный* конец разлагаемого тела, на котором выделяется кислород, кислоты и пр.; он соединяется с положительным электродом. *Катодом* называется поверхность, на которой ток покидает разлагаемое тело; он является *положительным* концом тела, на нем выделяются горючие вещества, металлы, щелочи и основания, и он соединен с отрицательным электродом.

Я предлагаю для различения таких тел между собой назвать собирающихся на аноде разлагаемого тела анионами*, а собирающихся на катоде — катионами**.

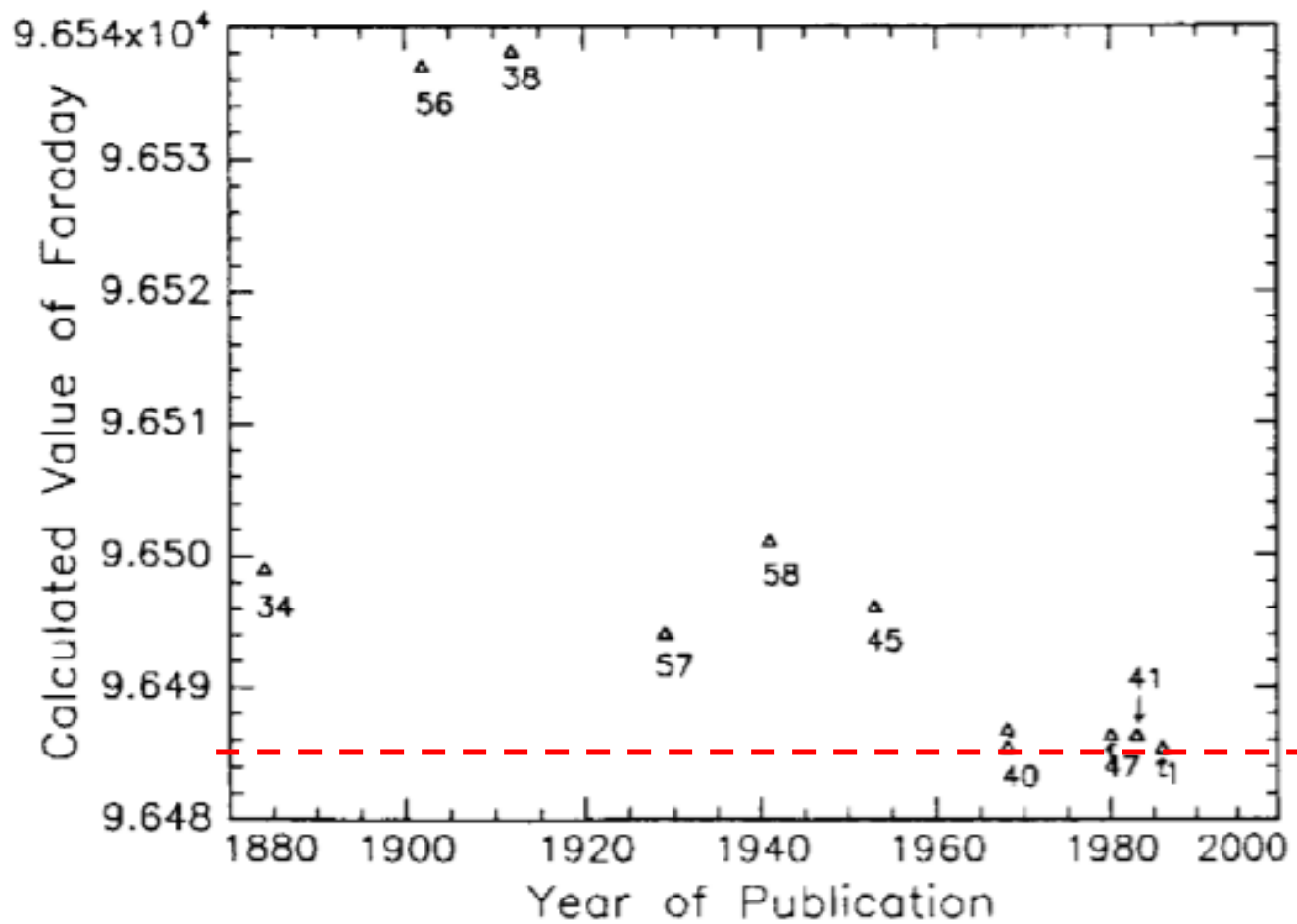
Когда же мне придется говорить о них собирательным образом, я буду называть их *ионами*.

Для разложения одного грана воды, подкисленной для повышения электропроводности, необходим электрический ток продолжительностью в $3\frac{3}{4}$ мин. и такой силы, что, будучи пропущен через платиновую проволоку толщиной в $\frac{1}{104}$ дюйма *, он поддерживает ее в состоянии красного каления

(1 удар молнии, 800 000 зарядов лейденской батареи)



Постепенное уточнение числа Фарадея с использованием разных видов кулонометров (номера ссылок в Bull. Hist. Chem. 11 (1991) 92-100)

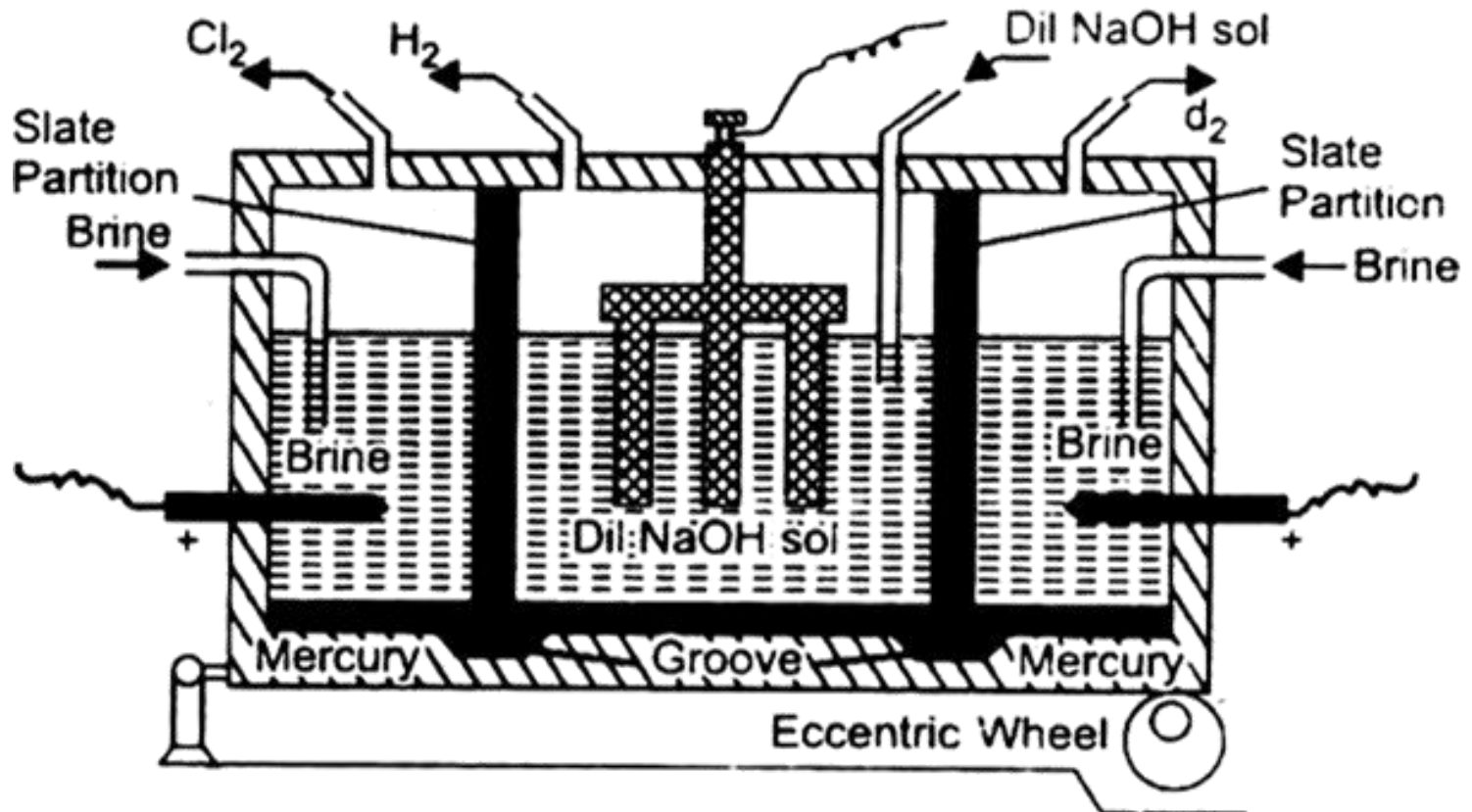


Хлорный электролиз

1851, Charles Watt: British Patent on a process of making chlorine, soda, hypochlorite, and chlorate by electrolysis of alkali chloride solutions.

1894, Hamilton Castner: US patent, diaphragm cell.

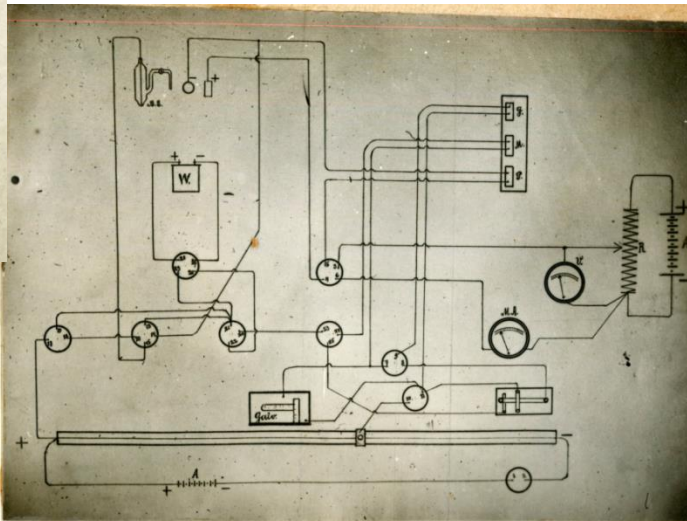
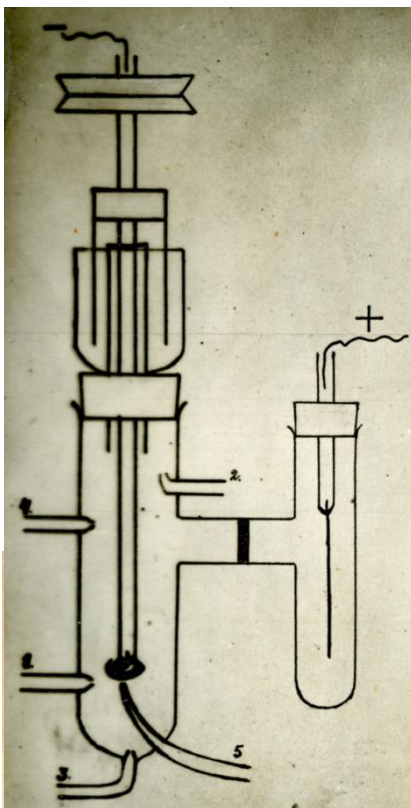
Независимо: ~1892, Carl Kellner



Евгений Иванович Шпитальский (1879 - 1931)

Открыл и запатентовал электрополировку (1911).

Создал в МГУ, наряду с другими направлениями, электрохимические (от прикладного электролиза – к кинетике).

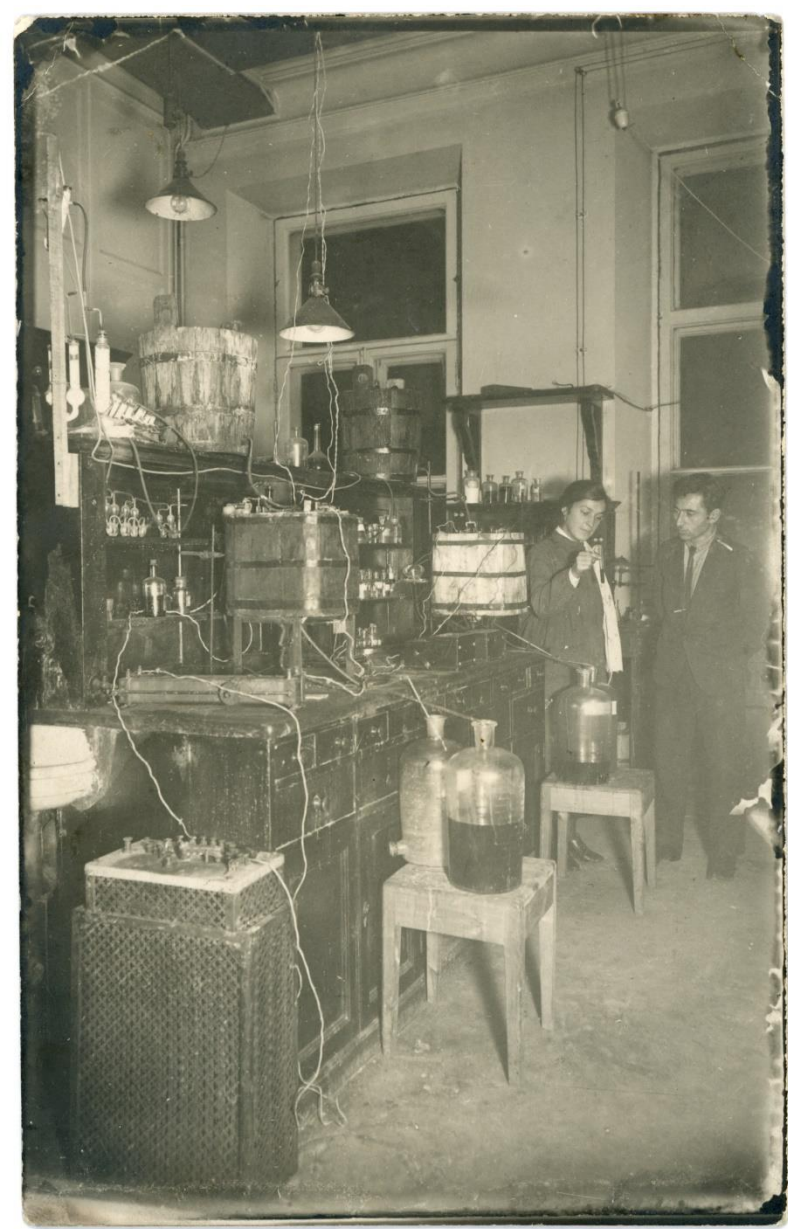


- A - аккумулят. батарея
- R - реостат
- V - вольтметр
- M.A - миллиамперметр
- Galv - гальванометр
- W - нормальн. элемент Вестона
- В.С. - вспомогател. кадмиевый электрод
- К.М.Р. - Коммутатор
- g - включение гальванометра
- M - " измерительной цепи
- Ф " поляризуемого тока.

Рис. 2.



Е.И. Шпитальский и З.А. Иофа, ~1925



**З.А. Иофа в электрохимической лаборатории
в старом здании на Моховой**

Работы Е.И. Шпитальского и З.А. Иофы по
перхлоратам:

ЖРФХО 60 (1927) 75, Z. anorg. Chem. 169 (1928) 309

4. Получение средней уксуснокислой меди / совместно с Л. Клячко-Гурвич /
Ж.П.Х. 3. 361, /1930/.
5. Производство основной медянки из средней уксусномедной соли / совместно с С. Кобриним и Л. Клячко-Гурвич /
Ж.П.Х. 3. 366, /1930/.
6. Потенциометрический и кондуктометрический методы анализа в применении к непрерывному автоматическому контролю в производстве. Журнал Заводской Лаборатории 7. 9, /1933/.
7. Электролитическое растворение свинца по способу двойных проточных диафрагм.
Ж.П.Х. 8, 397, /1935/.
8. Получение кристаллического глета в водной среде.
Ж.П.Х. 8. 412, /1935/.

Работы З.А. Иофа по диафрагменному электролизу, технология на заводе «Лакокраска»

Отзыв о дипломной работе Клячко-Гурвича
"Электролитический метод получения солей меди.
Получение и изучение медных солей уксусной кислоты"

Отзыв Раковского

В первой части своего большого труда Клячко-Гурвич дает обширное экспериментальное описание электролитического способа получения солей меди с применением двойных проточных диафрагм. Разработка метода очень полная с прекрасным научным освещением, литературным и экспериментальным, всех встречающихся вопросов. Технической частью этой работы...



Липа Лейбович Клячко-Гурвич

Пока – первый найденный электрохимический диплом в МГУ (май 1929),
руководитель Шпитальский