

# История электрохимии. 3. Гальваника и электрометаллургия

**Работы Якоби по гальванопластике**

**Раннее электролитическое нанесение благородных металлов**

**Ранние технологии неблагородных металлов**

**Электролитическое получение алюминия**

**Приоритет В.А. Плотникова по выделению алюминия из раствора**

But I will conclude. Whenever a principle or discovery involves or unfolds a law of nature, its applications are almost inexhaustible; and however abstracted it may appear, it is sooner or later employed for common purposes of the arts and the common uses of life.

↓  
Электрометаллургия

↓  
Рафинирование металлов

↓  
Выделение металлов

↓  
Промышленный электролиз  
(хлор, перекись, органика....)

↓  
**Moritz Hermann von Jacobi**  
**<Борис Семенович Якоби>**  
(1801 – 1874)

↓  
Гальванопластика и гальваностегия,  
Б.С.Якоби, 1838



Б.С. Якоби, Работы по электрохимии, М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1957.  
*С предисловием А.Н. Фрумкина.*

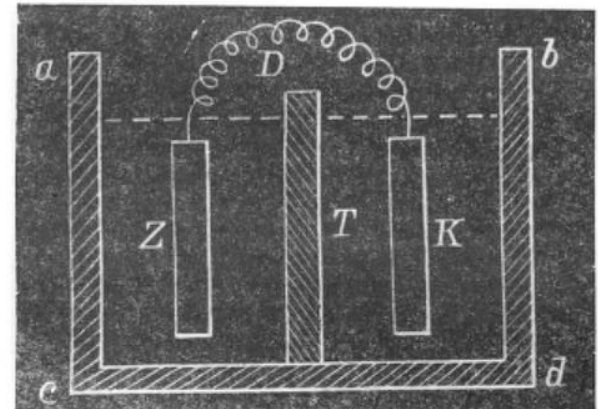
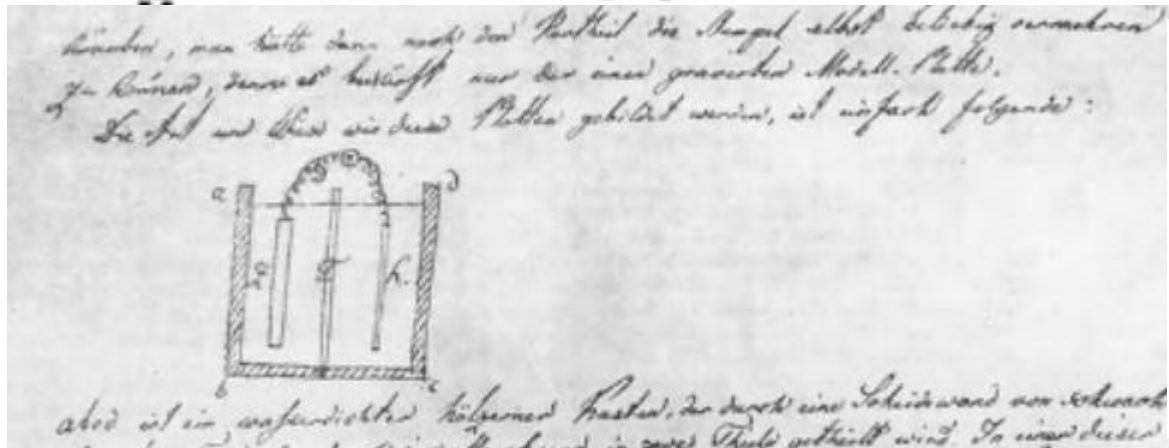
# СООБЩЕНИЕ Б. С. ЯКОБИ НЕПРЕМЕННОМУ СЕКРЕТАРЮ АКАДЕМИИ НАУК П. Н. ФУССУ О СДЕЛАННОМ ИМ ОТКРЫТИИ<sup>1</sup>

1838

4 октября 1838 г., Петербург

Ваше превосходительство!

Позволяю себе передать вам при сем гальваническое произведение искусства с покорнейшей просьбой, чтобы вы сообразовали преподнести его Академии в качестве доказательства того, что гальванизм не только способен приводить в движение машины,<sup>2</sup> но имеет также свою эстетическую или, вернее, артистическую сторону. Чего не могли добиться многочисленные усилия граверов, а именно: получить рельефную гравировку на металлической пластинке, то сумела выполнить с величайшим совершенством сила природы в ее спокойном могуществе.



Способ, которым получают такие пластинки, состоит просто в следующем:

*abcd* — водонепроницаемый деревянный ящик, разделенный на две части перегородкой из слегка обожженной глины или мембраной. В одном из этих отделений находится цинковая пластинка *Z*, в другой — гравированная медная пластинка *K*, обращенная гравированной стороной к цинковой пластинке.

Обе пластинки соединены более или менее длинным проводом *D*, в который при желании можно включить мультипликатор. В отделение *Z* наливается вода с незначительным прибавлением серной кислоты или нашатыря, а в другое *K* — раствор медного купороса, который следует все время поддерживать в состоянии насыщения. Далее все это предоставляется самому себе, и через несколько дней можно отделить готовую пластинку от пластинки *K*. Предлагаемый экземпляр получен приблизительно за два с половиной дня. Следует заметить, что оригинальная пластинка не должна быть совершенно чистой и гладкой, она должна быть покрыта чрезвычайно тонким, подобным следу от дыхания, налетом жира или масла.



О СПОСОБЕ ПРОИЗВОДСТВА КОПИЙ С НАГРАВИРОВАННЫХ МЕДНЫХ ПЛАСТИНОК ПРИ ПОМОЩИ ВОЛЬТАИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ; О ПОЛУЧЕНИИ СМЕШАННЫХ ГАЗОВ ДЛЯ ДРУММОНДОВА СВЕТА ПРИ ПОМОЩИ ЭЛЕКТРОЛИЗА; О ПРИМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРОМАГНЕТИЗМА В КАЧЕСТВЕ ДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ В НАВИГАЦИИ И ОБ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ТОКАХ<sup>1</sup>

1839

~2.5 г/6.45 см<sup>2</sup>

~2\*10<sup>3</sup> Кл/см<sup>2</sup>

~20 мА/см<sup>2</sup>

*Из письма д-ра Якоби к г-ну Фарадею*

Я нашел необходимым включать в цепь гальванометр с короткими проволоками, так что всегда можно было иметь представление о силе тока и таким образом управлять процессом; это управление осуществлялось при помощи большего или меньшего раздвигания электродвижущих пластин, или путем изменения длины соединительного провода, или, наконец, при помощи более или менее сильного уменьшения проводимости раствора на цинковой стороне; для успеха всей операции чрезвычайно важно, чтобы медный раствор всегда находился в состоянии насыщения. Далее, действие не должно быть слишком быстрым: в течение 24 часов нужно осадить на квадратный дюйм не больше 50—60 гран меди.

# ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА

ИЛИ

СПОСОБЪ,

ПО ДАННЫМЪ ОБРАЗЦАМЪ ПРОИЗВО-  
ДИТЬ МЪДНЫЯ ИЗДѢЛІЯ ИЗЪ МЪДНЫХЪ  
РАСТВОРОВЪ, ПОМОЩІЮ ГАЛЬВАНИЗМА

**М. Г. Якоби.**

*Доктора Философіи, Надворнаго Совѣтника и члена ИМ-  
ПЕРАТОРСКОЙ Академіи Наукъ.*

---

СЪ ОДИНІМЪ ЧЕРТЕЖЕМЪ.

---

САНКТПЕТЕРБУРГЪ,  
въ типографіи И. Глазунова и К<sup>о</sup>.  
1840.

# DIE GALVANOPLASTIK,

ODER

DAS VERFAHREN COHÄRENTES KUPFER IN PLATTEN  
ODER NACH SONST GEGEBENEN FORMEN, UNMITTEL-  
BAR AUS KUPFERAUFLÖSUNGEN, AUF GALVANISCHEM  
WEGE ZU PRODUCIREN.

---

NACH DEM AUF BEFEHL DES GOUVERNEMENTS IN RUSSISCHER SPRACHE  
BEKANNT GEMACHTEN ORIGINALK.

VON

DR. M. H. JACOBI,

*Kais. Russ. Hofrath und Mitglied der Kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu  
St. Petersburg.*

---

Mit einer Kupfertafel.

---

S<sup>t</sup>. PETERSBURG,  
Eggers et C<sup>o</sup>. (in Commission bei F. A. Herbig in Berlin).  
1840.

Мы представили себе гальваническое действие в виде тока, идущего непрерывным кругом от цинка через жидкость к меди и оттуда через соединительную проволоку опять к цинку. Сила, приводящая в движение этот ток, зависит от свойств действующих металлов, из которых цепь составлена, и бывает тем более, чем дальше (как мы видели выше, § 2) металлы отстоят друг от друга в гальваническом ряду. Эта сила на своем пути встречает известные сопротивления, ослабляющие силу тока. Если мы будем следить за током на пути его, то заметим, что ток получает первое сопротивление там, где он переходит из цинковой пластинки в жидкость; второе сопротивление представляет ему самая жидкость; третье сопротивление претерпевает он при переходе из жидкости к медной пластинке и, наконец, четвертое — при проходе через соединительную проволоку. Все эти сопротивления можно, сложив, соединить в одно общее, откуда мы получаем главный закон, выведенный из многих опытов и наблюдений, а именно, что сила тока находится в обратном содержании с суммою всех сопротивлений. Так, например, если сумма эта будет удвоена, то действие будет только в половину, и, наоборот, если сумма будет уменьшена до половины, то действие будет вдвое более. Определение всех сопротивлений порознь весьма затруднительно



1) Оба сопротивления перехода в такой мере уменьшаются, в какой поверхность пластинок увеличивается.

2) Сопротивление проводящей жидкости бывает тем более, чем далее отстоят пластинки одна от другой, и тем менее, чем более поперечный разрез жидкости. Сопротивление также зависит от свойства проводящей жидкости и вообще бывает тем меньше, чем крепче растворы употребленных кислот или солей.

3) Сопротивление соединительной проволоки зависит также от качества металла, из которого проволока сделана. Оно находится в прямом содержании с длиной и в обратном с поперечным разрезом проволоки или полоски.

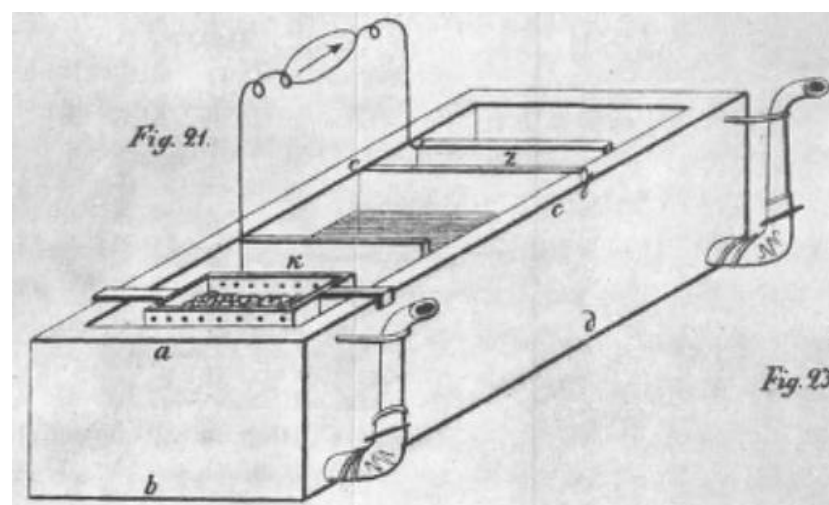
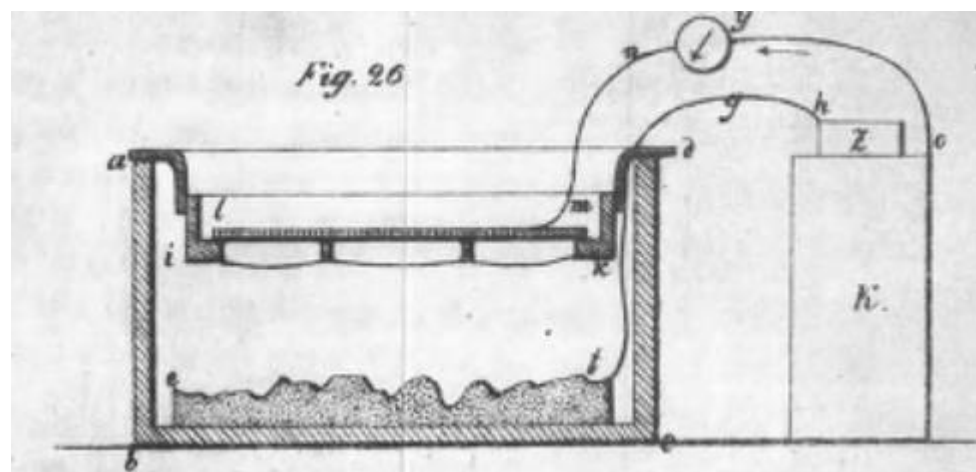


Fig. 23



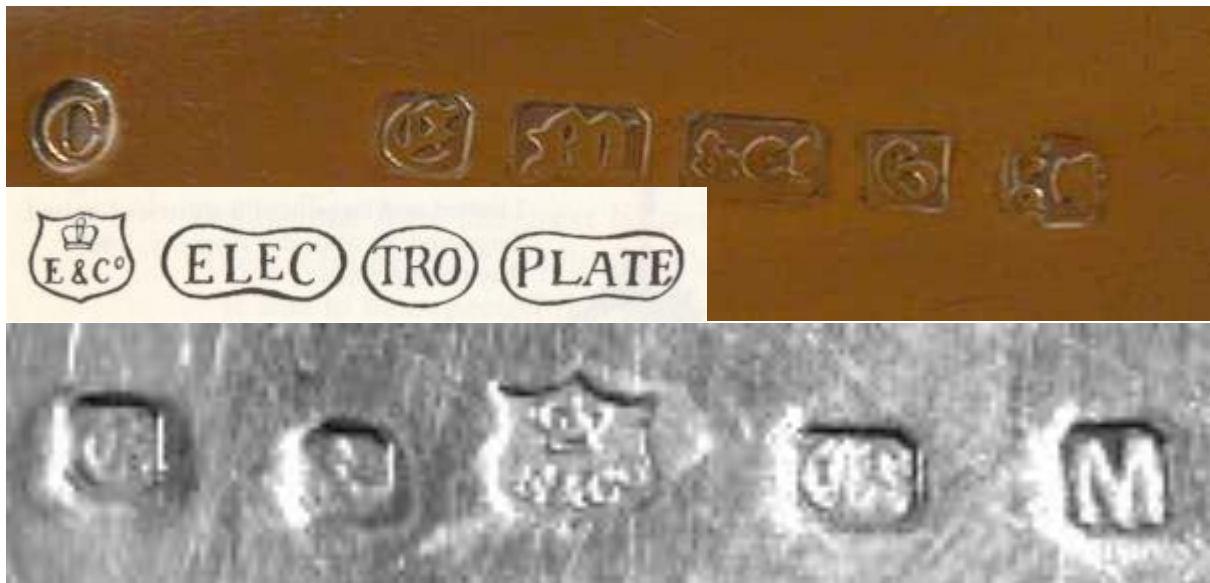
**1838:** George Richards Elkington and Oglethorpe Wakelin Barratt,  
серебрение



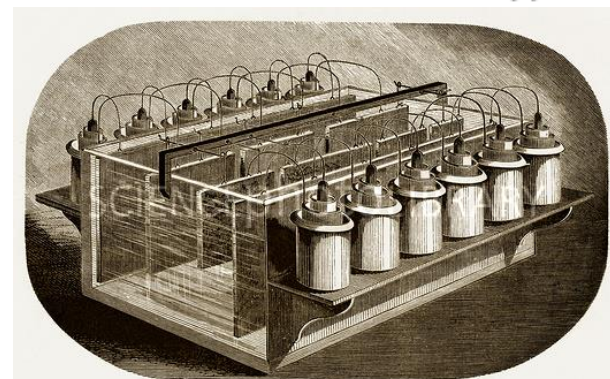
**1840:** John Wright – цианидный электролит

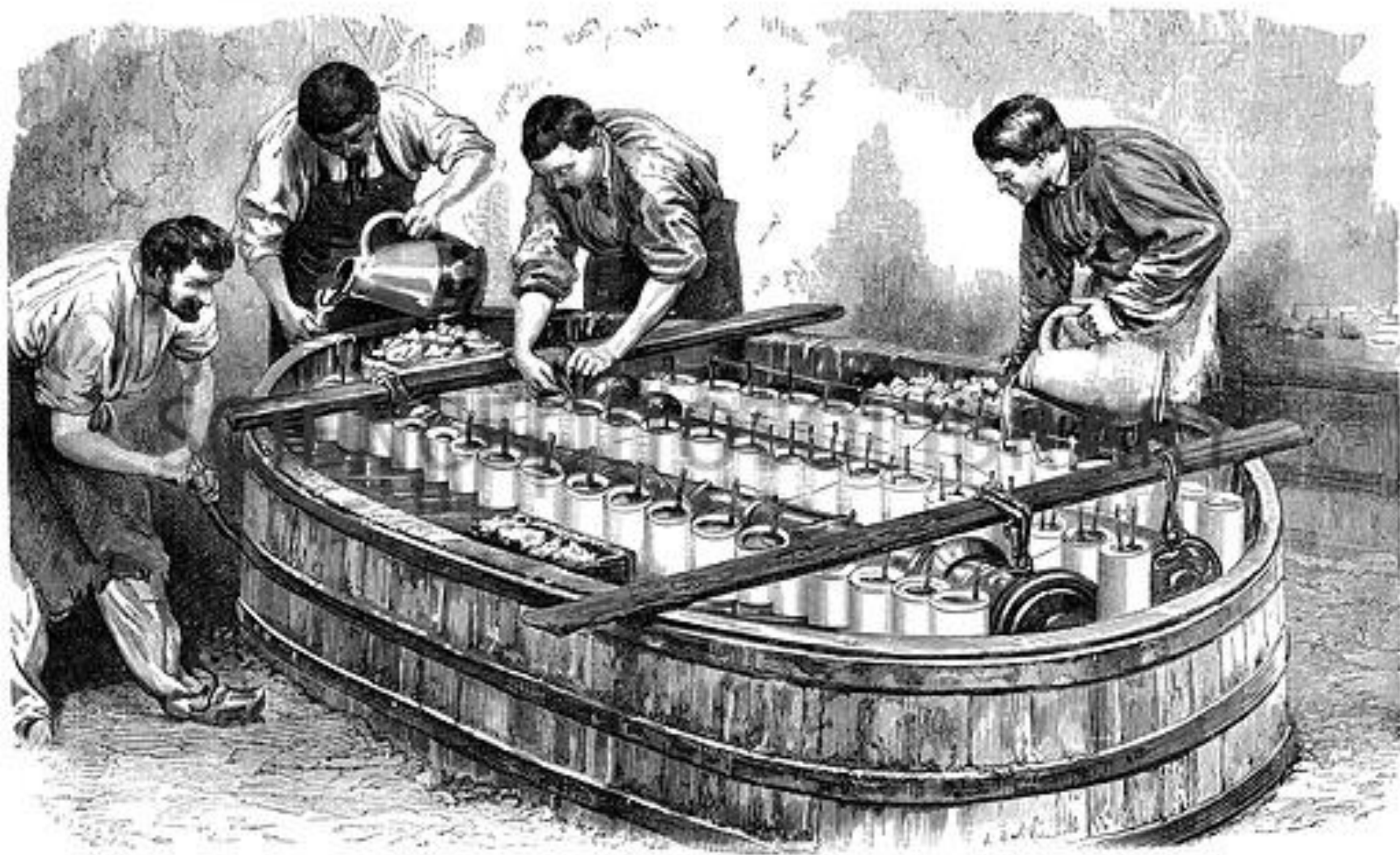
**Золочение** – тоже  
цианидный  
электролит

Первые попытки  
осаждения **платины**  
**и палладия** из хлоридно-  
карбонатных растворов

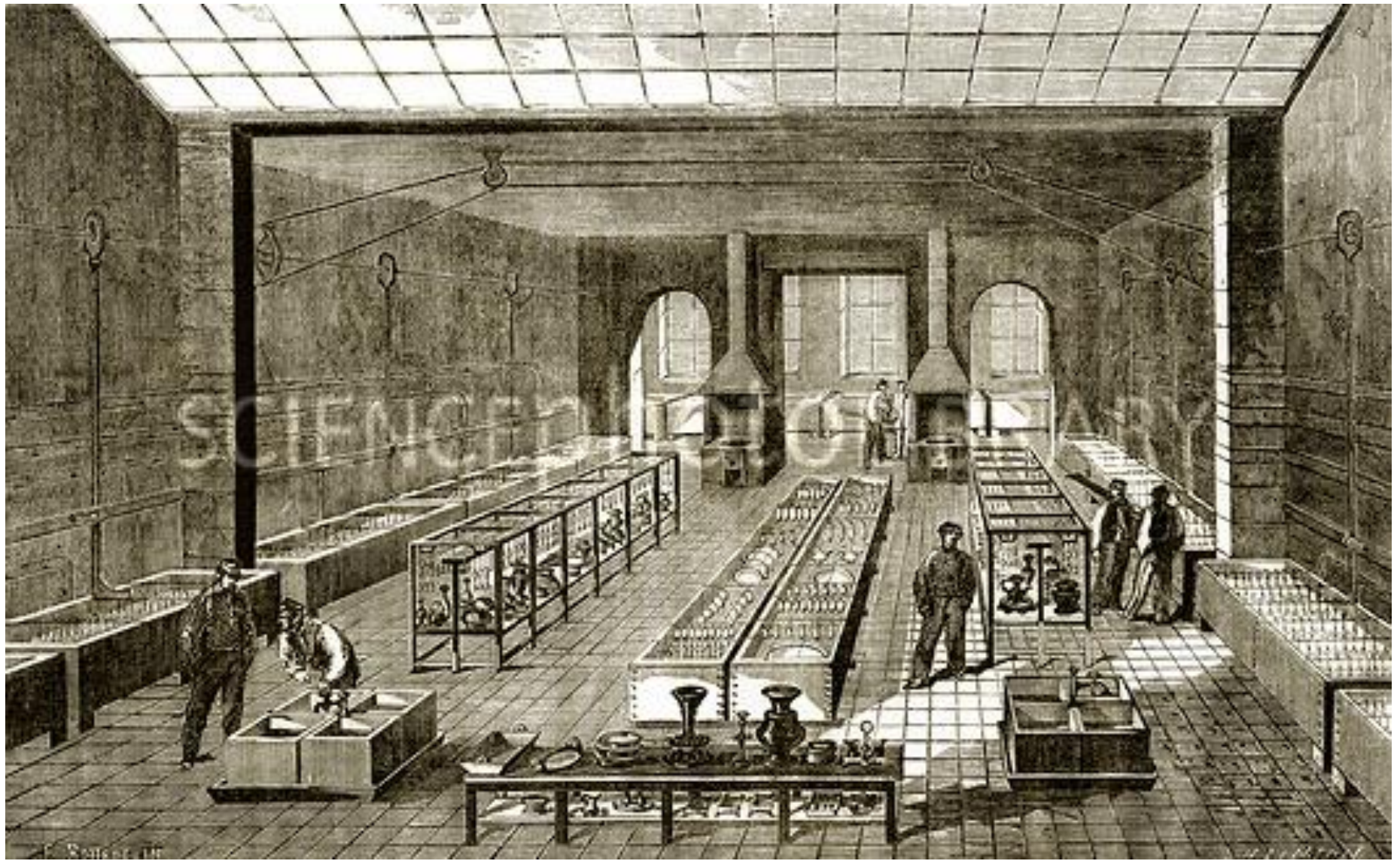


H. Elkington, *British Patent 7304; 1837*  
O. W. Barratt, *British Patent 9077; 1841*  
H. C. C. Ruolz, *French Patent 10472; 1841*









1841

ELEMENTS

OF

ELECTRO-METALLURGY,

OR

THE ART OF WORKING IN METALS BY  
THE GALVANIC FLUID;

CONTAINING

THE LAWS REGULATING THE REDUCTION OF THE METALS, THE STATES  
IN WHICH THE DEPOSIT MAY TAKE PLACE, THE APPARATUS TO BE  
EMPLOYED, AND THE APPLICATION OF ELECTRO-METALLURGY TO  
MANUFACTURES; WITH MINUTE DESCRIPTIONS OF THE PROCESSES  
FOR ELECTRO-GILDING, PLATING, COPPERING, &c.; THE METHOD OF  
ETCHING BY GALVANISM, THE ART OF WORKING IN GOLD, SILVER,  
PLATINUM AND COPPER, WITH FULL DIRECTIONS FOR CONDUCTING  
THE ELECTROTYPE.

(Illustrated with Wood Cuts.)

BY ALFRED SMEE,

SURGEON TO THE BANK OF ENGLAND, SURGEON TO THE PROVIDENT  
CLERKS' MUTUAL BENEFIT ASSOCIATION,  
&c. &c.

LONDON:

E. PALMER, 103, NEWGATE STREET; AND LONGMAN, REES, ORME  
BROWN, AND LONGMAN, PATERNOSTER ROW.

1841.

Alfred Smees  
1818-1877

“Platinating metals by the galvanic current is a new feature in science. The process is similar in all respects to gilding but is more difficult. The solution of the nitro-muriate of platinum must be very weak, and the battery must be charged with dilute acid. The object to be coated must be very smooth, and thoroughly cleansed by potash, before the process is commenced.



Henry Beaumont Leeson (1803–1872)

1842 patent. “Improvements in the Art of Depositing and Manufacturing Metals and Metal Articles by Electro-Galvanic Agency, and in the Apparatus Connected Therewith”.

430 электролитов для Pt, Pd, Rh, Ir



## 1850: фосфатный электролит

A. Roseleur and Lanaux, *French Patent* 4648, 1850; “Manipulations Hydroplastiques”, Paris, 1855

“We dissolve 750 grams sodium phosphate and 400 grams sodium pyrophosphate in 15 litres of water and filter. We also take 15 grams of platinum chloride, as free as possible from acid, dissolve it in 200 grams distilled water and precipitate the platinum as double salt by adding 160 grams ammonium phosphate. The precipitate together with the supernatant liquid is mixed with the first mentioned solution and the mixture boiled for four hours. Ammonia escapes and the bath, previously alkaline, becomes strongly acid; the liquid loses its yellow colour and can now be used successfully for platinum plating, also for thick deposits.”

## 1886: фосфатно-боратный электролит

W. A. Thoms, *British Patent* 10,477, 1886; *U.S. Patent* 367731, 1886; *German Patent* 42418, 1887

# TRANSACTIONS OF THE AMERICAN ELECTROCHEMICAL SOCIETY

Выпуск **1913** по материалам симпозиума, посвященного электроосаждению металлов



Симпозиум ECS **1941**

Исторический обзор по платинированию:

Platinum Metals Rev.  
25 (1981) 3241

**Никелирование: 1843**

Boston Nickel Plating Co



**1869** Isaac Adams Jr., U.S. patent 93,157

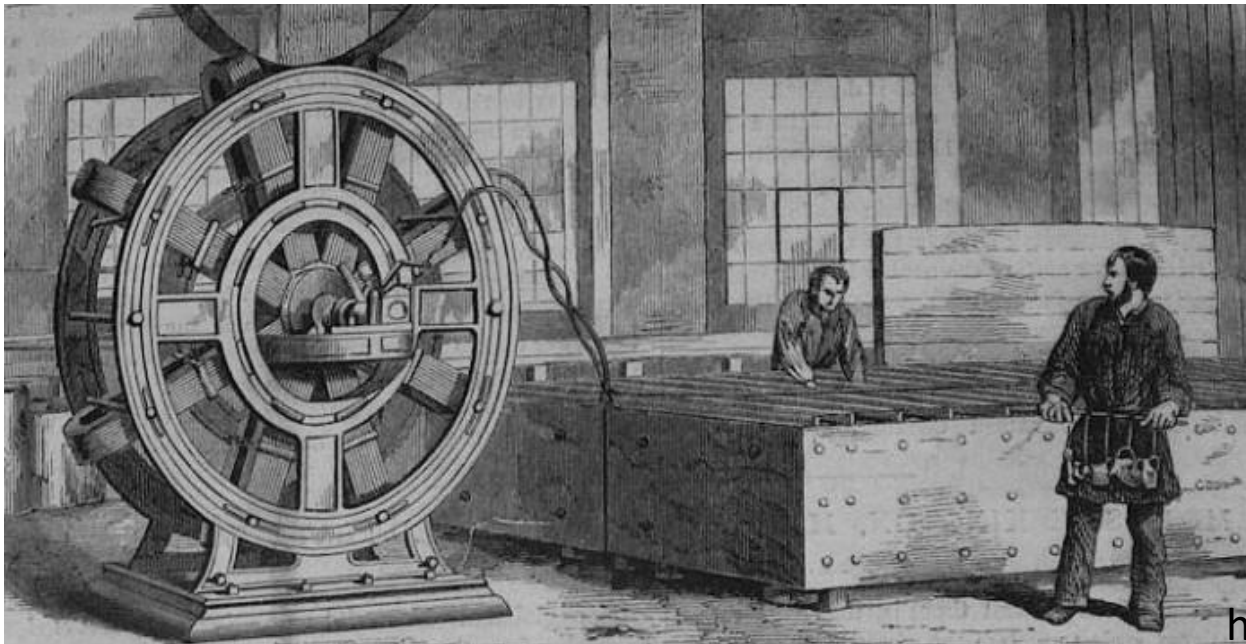
United Nickel Co.

Сульфатно-хлоридный электролит на основе сульфата аммония,  
расходуемый углеродный анод.

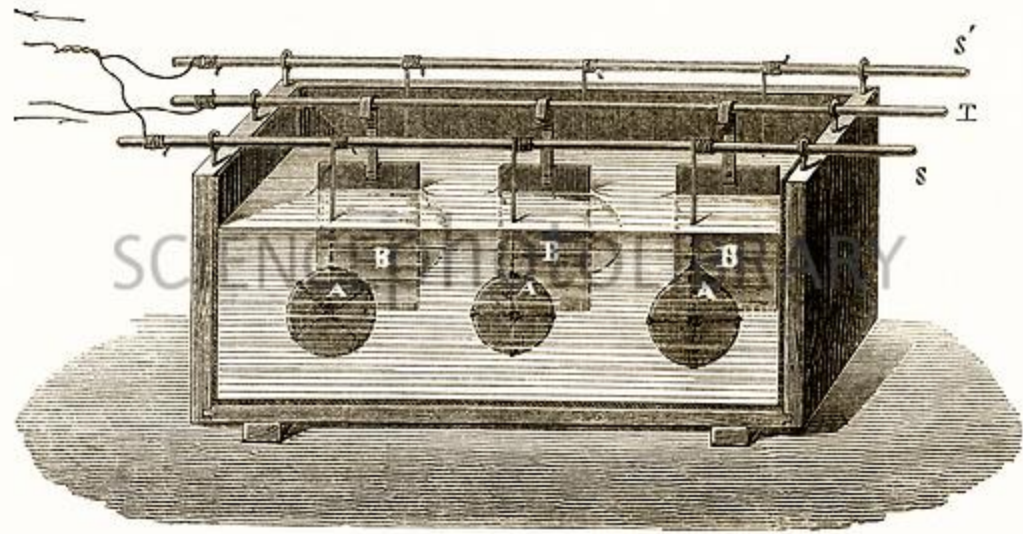
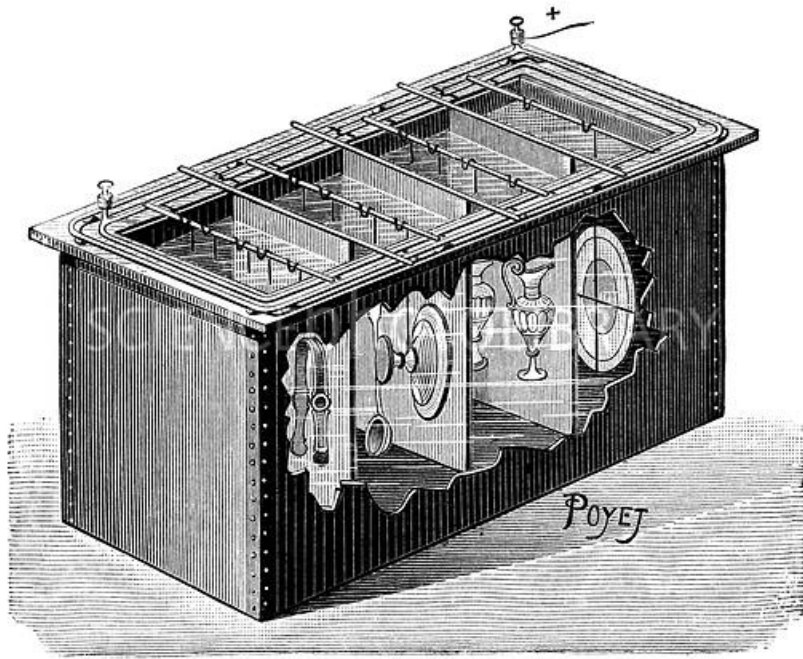
**1876:** он же, осаждение **кобальта** U. S. Pat. 172,852

**Хромирование: 1848?** Junot de Bussy, French Pat. 3,564

R. Bunsen, Poggendorffs Ann. 91, 619-625 (1854)







<http://www.sciencephoto.com/>

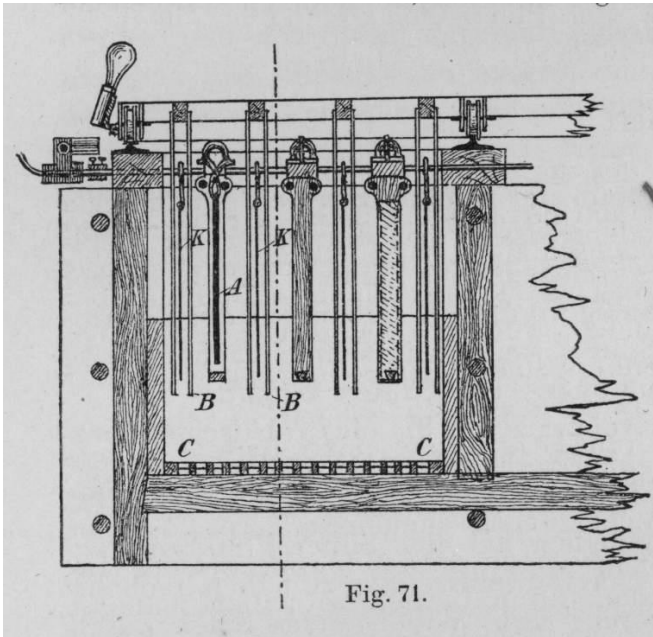


Fig. 71.

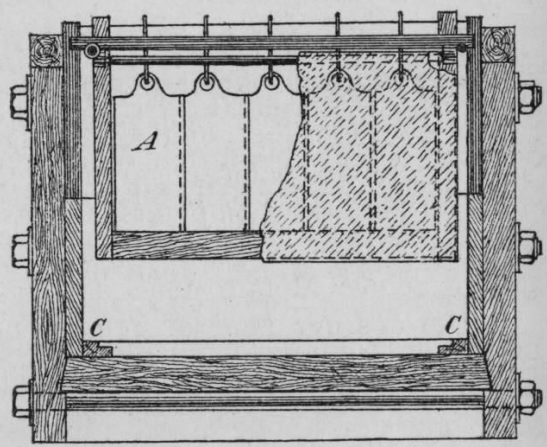


Fig. 72.

### Деревянные ванны

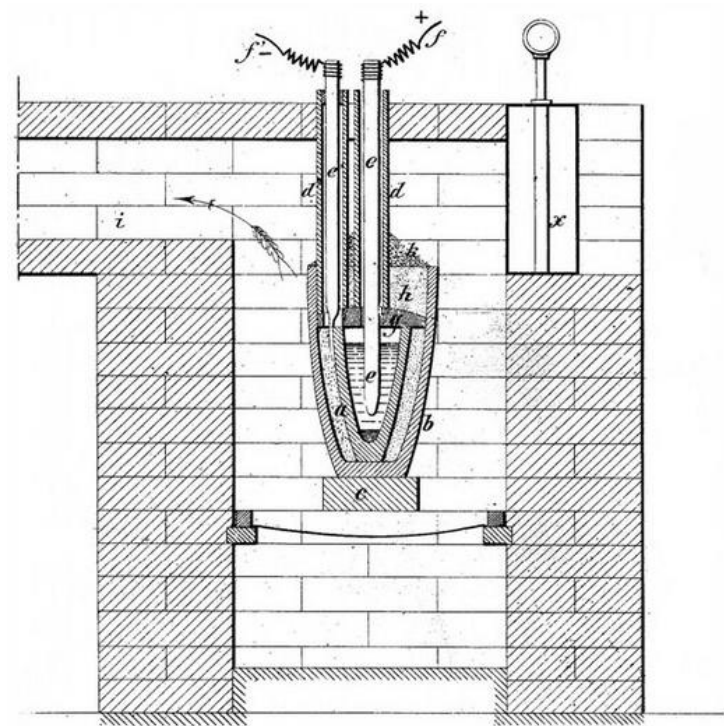
## Выделение алюминия

*Химическое (AlCl<sub>3</sub> + K(Hg)):*

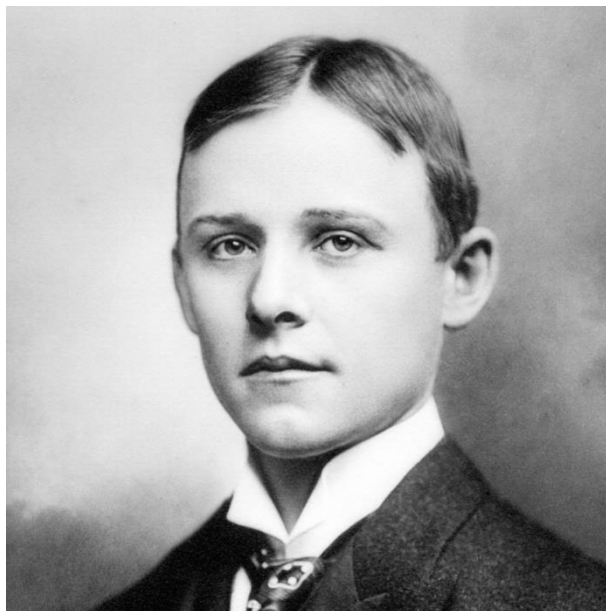
H. C. Ørsted, Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, 18.2.-8.4. **1825**

A very brief note was published by Chr. Hansteen, based on a letter from H. C. Ørsted, in *Magazin for Naturvidenskaberne* (Christiania), 1825, 5, 176-177

R. Bunsen, *Poggendorffs Ann. Phys. Chem.* **1854**, 92, 648-651.



**1886:** технология Эру-Холла



**Charles M. Hall**  
(1863–1914)



**Paul Héroult**  
(1863–1914)



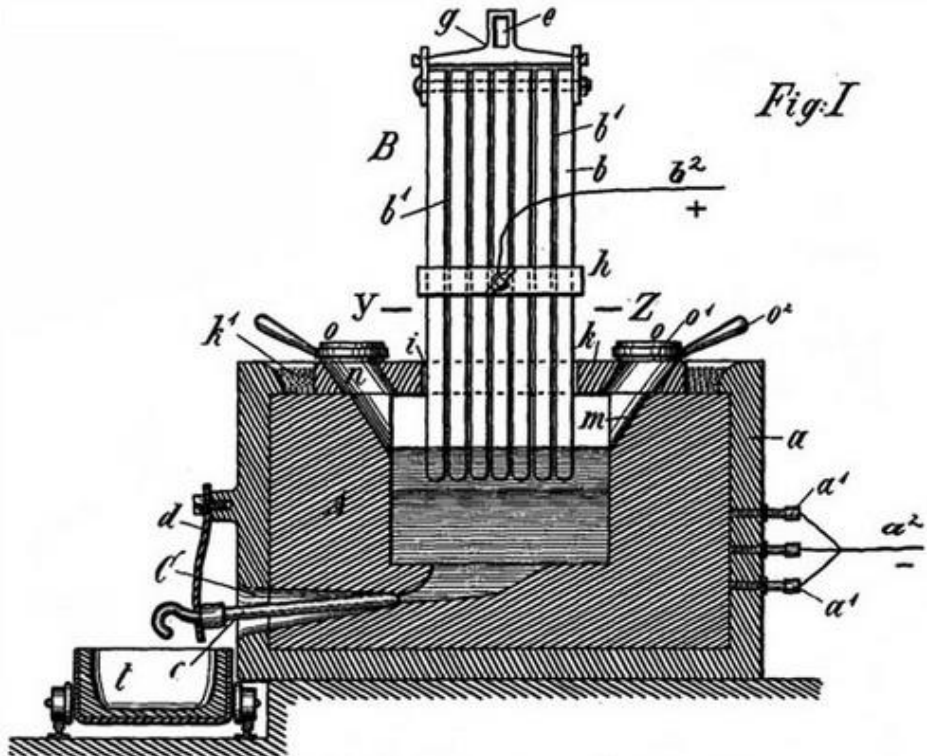


Fig. I

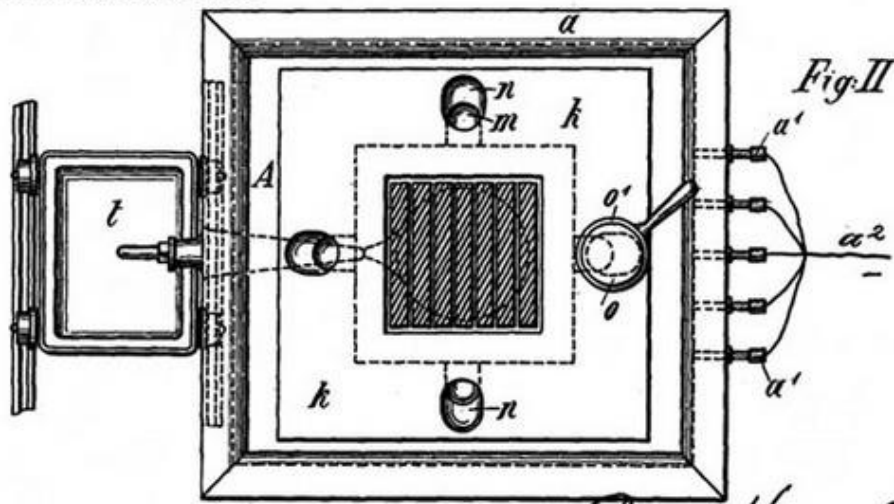
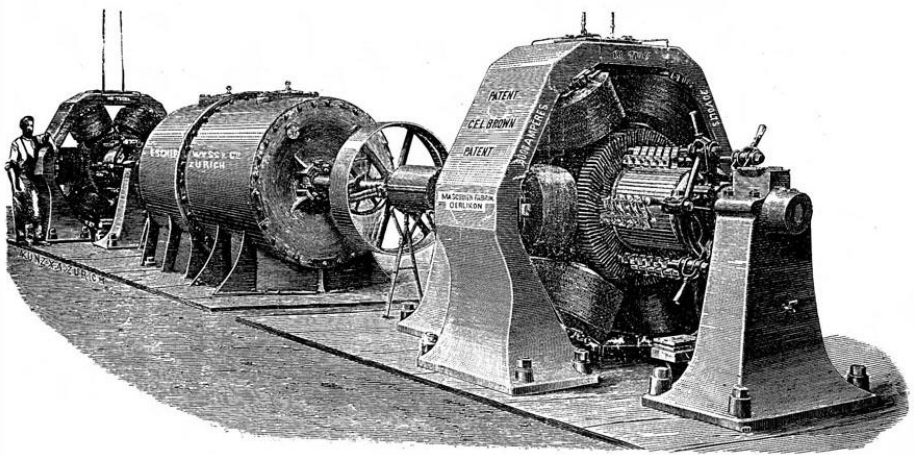
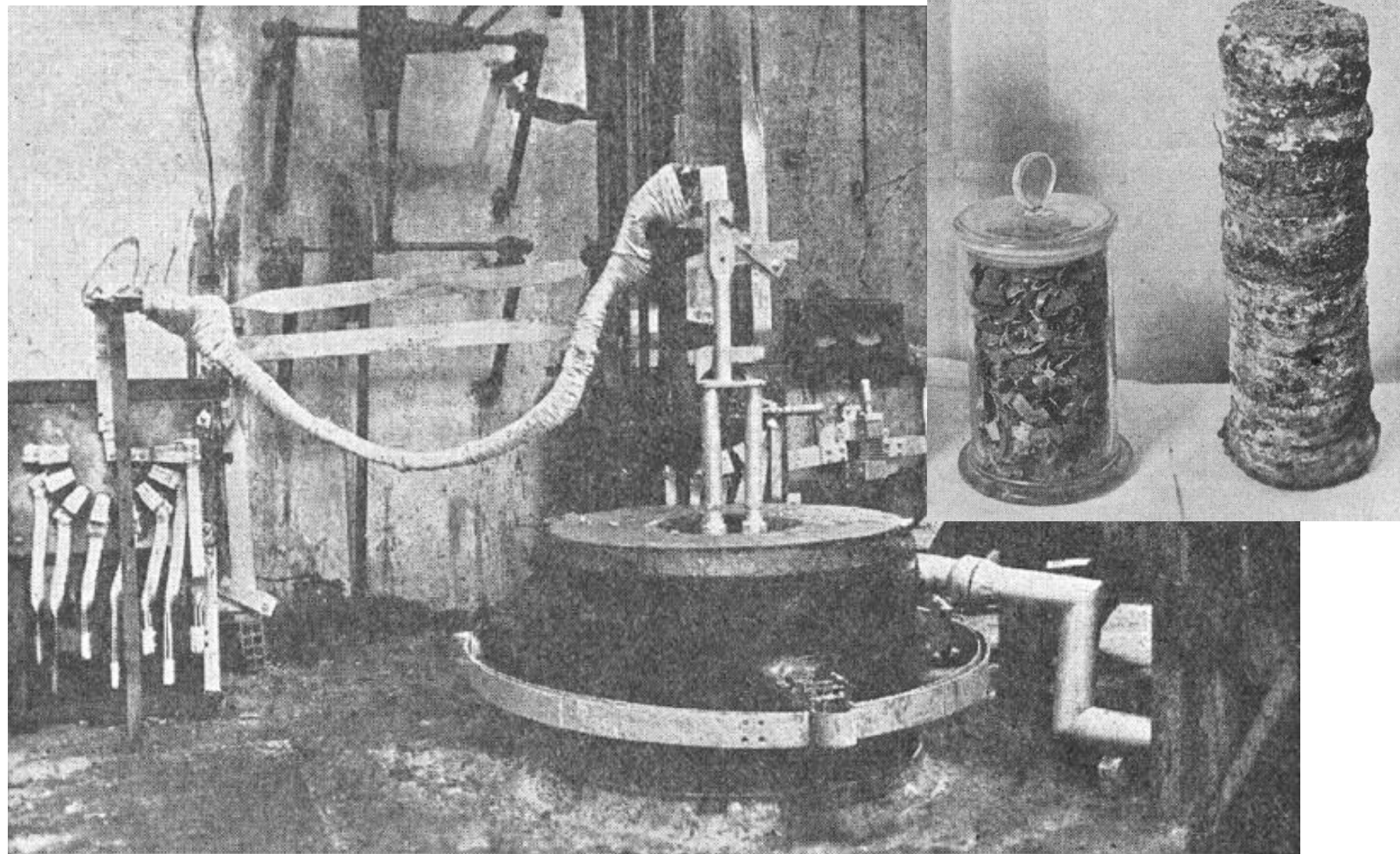


Fig. II

A. Paul Héroult





**Calcium cell in operation at the plant of the Société d'Electrochimie et d'Electrometallurgie d'Ugine, Jarrie, France.**

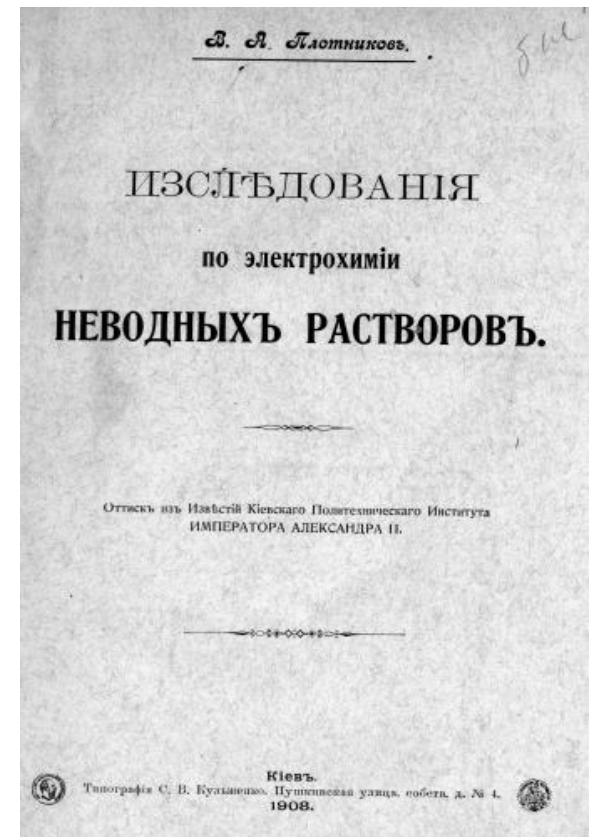


1895



1899

## Владимир Александрович Плотников (1873-1947)



### AN ANALYTICAL STUDY ON THE DEPOSITION OF ALUMINUM FROM ETHYL BROMIDE SOLUTION

BY HARRISON EASTMAN PATTEN

#### Introduction

In 1902 W. A. Plotnikoff made the interesting discovery that aluminum bromide dissolved in ethyl bromide yields a solution of exceptionally good conductivity.<sup>1</sup> He deposited crystalline aluminum from this solution upon a carbon electrode, but gave no conditions save the exclusion of moisture. As



Раствор  $AlBr_3$  в  $C_2H_5Br$ , углеродные электроды:

ЖРФХО 34 (1902) 466-472



К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

В. А. КИСТЯКОВСКИЙ и П. Д. ДАНКОВ

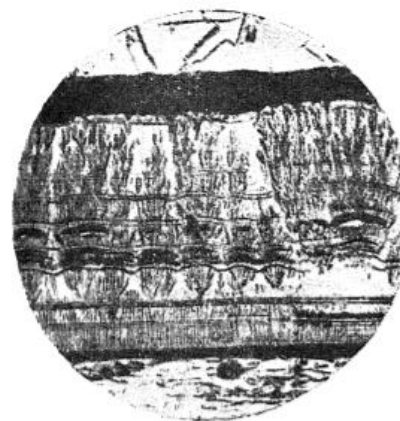
Статья вторая<sup>1</sup>

О центрах электрокристаллизации

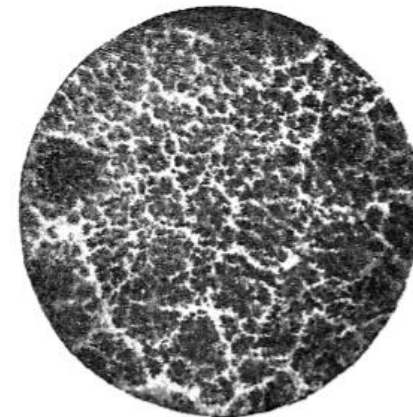
Структуры электролитических осадков,

использование коллоидов как центров  
зарождения

Металлография,  
увеличение  $\times 420$



1



2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР 1933

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Статья третья<sup>1</sup>

Структура электролитических осадков серебра из расплавленных  
его солей

К. М. ГОРБУНОВОЙ

(Представлено академиком В. А. Кистяковским)

