

621.3  
И-35

# РАБОЧАЯ ШКОЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА

СЕРИЯ ПО ХИМИИ № 1

Н. А. ИЗГАРЫШЕВ

## ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА И ГАЛЬВАНОСТЕГИЯ

ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ  
П. П. ЛЕБЕДЕВА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

1

9

2

УДК  
(ИЗДАНИЕ)

РАБОЧАЯ ШКОЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА  
СЕРИЯ ПО ХИМИИ №  
ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ П. П. ЛЕБЕДЕВА

---

Н.А. ИЗГАРЫШЕВ

621.3  
И-35

# ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА И ГАЛЬВАНОСТЕГИЯ

138420  
074831

Научно-Педагогической Секцией Государственной  
Ученого Совета допущено для школ 1-го уровня

1—20 тысяч

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ЦЕНТРА  
И НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ЦЕНТРА  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «СТАЛЛИНА»



---

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКВА ★ 1926 ★ ЛЕНИНГРАД

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Главлит 45778.

ГИЗ 14465.

Тираж 20.000 экз.

---

Типография Госиздата «Красный Пролетарий». Москва, Пименовская ул., д. 16.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА.

Электрификация химии делается все глубже и шире. Электротехнохимические процессы проникают во все области химической промышленности, начиная от осаждения металлов из растворов и выделения их из расплавленных солей и кончая синтезом сложнейших органических соединений.

С другой стороны, и теоретическая часть химии все больше и больше не только пронизывается электрохимическими воззрениями, но даже прямо строится на их основании.

Вот почему является совершенно необходимым и вполне своевременным уже в трудовой школе знакомиться с этой областью, которая до сих пор оставлялась в стороне при первоначальном изучении химии.

Усвоение начал электрохимии, однако, представляет известные трудности и без довольно напряженного изучения и по возможности хорошей практической проработки оказывается недостаточно прочным и глубоким.

Поэтому, кроме сравнительно кратких сведений из этой области, которые учащийся может приобрести при работе по „рабочей книге“, мы считаем весьма важным для наиболее интересующихся дать возможность расширить и углубить свои знания и навыки в этой области.

Обустроив школьную или даже свою собственную гальванопластическую мастерскую, учащиеся смогут не-

посредственно вносить в окружающую их жизнь созданные ими материальные ценности.

Предлагаемая книжка написана выдающимся специалистом в названной области проф. Н. А. Изгарышевым и является кратким и вполне доступным руководством для учащихся старших групп даже I центра II ступени. Чисто практической части предшествует краткая теоретическая часть, заключающая в себе повторение и дальнейшую теоретическую разработку того материала по электрохимии, который учащимися должен быть усвоен в школьной работе по химии и физике.

*П. Лебедев.*

---

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА.

Под гальваностегией и гальванопластикой разумеется искусство осаждать металлы на соответствующих предметах в виде слоев блестящих, матовых, тонких или толстых, смотря по обстоятельствам. Это искусство, ныне имеющее большое техническое значение, дается без особого труда, но все же требует некоторых навыков и опытности.

Как всегда, так и в данном случае наибольший успех будет обеспечен тогда, когда работающий не будет лишь механически воспроизводить рекомендуемые приемы, но ознакомится с теорией вопроса, или, по крайней мере, с основными ее моментами. Человек, не имеющий теоретической подготовки, может совсем потеряться при любом незначительнейшем отклонении от обычного хода работы.

Поэтому в нашем руководстве в начале даются необходимейшие теоретические сведения для большего или меньшего понимания явлений электролиза. Далее описываются источники электричества, наиболее удобные для применения в домашней обстановке, лабораториях и небольших мастерских, а затем приводятся самые употребительные способы осаждения наиболее обычных металлов в целях покрытия ими, а также для получения рельефных металлических изображений.

Для лиц, которые особенно заинтересуются этим искусством и захотят дальше углубить и расширить свои

НЕ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

познания по электрохимии как теоретические, так и прикладные, можно рекомендовать: по теории „Электрохимию“ Даниэля (издание Русской Гэшен), а также „Lehrbuch der Elektrochemie, Le-Blanc“ и Основы прикладной электрохимии Аллманда. Часть I. Пер. А. Л. Померанцевой, под ред. и с дополн. проф. Н. А. Изгарышева; наиболее полными практическими руководствами являются книги Лангбейна „Электролитическое осаждение металлов“ (Русский перевод несколько устарелого издания) и Pfanhauser'a, „Galvanotechnick“ 1922 год или другие крупные руководства.

При этом нужно помнить, что, несмотря на весьма совершенное развитие методов электроосаждения, вполне возможно их дальнейшее усовершенствование, и каждая лаборатория, работающая в этой области, может внести много нового в сокровищницу науки и техники.

Все руководство написано, главным образом, применительно к условиям работы в лабораториях, небольших мастерских или даже в домашней обстановке. При этом имелось в виду, что читатели уже знакомы с основными понятиями неорганической химии и физики. Таковые сведения могут быть получаемы из учебников проф. П. П. Лебедева: „Химия“ 1925 г. и „Рабочая книга по химии“, выпуск второй, а также из учебников по физике А. В. Цингера и А. И. Бачинского.

*Н. Изгарышев.*

---

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.

#### § 1. Общие соображения.

В настоящее время металлы и металлические изделия приобрели необыкновенно широкое применение в человеческом обиходе, в домашнем быту и в технике для различных сооружений, мостов, балок, водопроводных труб, электрических проводов и т. д. При этом самые ходовые из них часто проявляют большую неустойчивость по отношению к действующим на них силам природы и к тем веществам, с которыми они соприкасаются: так железо ржавеет и разрушается под влиянием кислорода воздуха и влаги, морской воды, почвенных вод; медная посуда понемногу разъедается некоторыми пищевыми продуктами, морской водою, кислотами и т. д.

Поэтому поверхность этих металлов, да и некоторых других также, должна предохраняться от разрушения красками и лаками, а также осажденными на нее слоями более стойких металлов. Часто, кроме того, поверхностные слои металлов наносятся для придания предметам более красивого вида, что достигается, например, никелированием, золочением, серебрением.

Одним из наилучших и распространенных способов нанесения одних металлов на поверхность других является-

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

ся гальваностегия, т. е. такой способ, когда осаждение металла совершается с помощью электрического тока (электроосаждение).

Пример простейшей установки лабораторного типа для гальваностегии представлен на рис. № 1.

В стакане находится соответствующий раствор, приводящий ток, и металлические пластинки *A* и *K* для ввода и вывода постоянного электрического тока. Предположим, что *A* соединяется с положительным полюсом источника электричества, т. е. является *анодом*; металлические аноды, применяемые для гальваностегии, делаются чаще из того же металла, которым желают покрыть обрабатываемый предмет, и под влиянием тока растворяются.

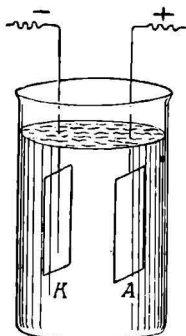


Рис. 1.

Электрод *K* соединяется с отрицательным полюсом источника электричества и становится *катодом*, на котором осаждается металл, находящийся в окружающем растворе; поэтому предметы, подлежащие гальваническому покрытию, подвешиваются в ванне в качестве катодов.

Таким образом процессы гальваностегии слагаются в сумме:

- 1) из процесса вхождения положительного тока в ванну, часто сопровождаемого растворением анода;
- 2) из процесса прохождения тока через раствор;
- 3) из процесса перехода тока от раствора на электрод-катод, что сопровождается осаждением металла.

Остановимся несколько порознь на каждом из этих процессов, начав изложение со 2-го, т. е. с вопроса о прохождении тока через растворы.

## § 2. Электропроводность растворов.

Далеко не все растворы способны проводить электрический ток, но только те, которые получены путем введения в растворитель *электролитов*. К числу последних относится большинство солей, кислот и щелочей. Электролиты, находясь в растворе, являются веществами, распавшимися на ионы, т.-е. на отдельные атомы или группы атомов, заряженных положительным или отрицательным электричеством: положительные ионы называются катионами, а отрицательные—анионами. Так, например, поваренная соль распадается или, как говорят иначе,—диссоциирует на положительный ион  $Na^+$  и отрицательный ион  $Cl^-$ ; точка и запятая, поставленные у верха атомных значков, указывают, соответственно, на присутствие одного положительного заряда на атоме натрия и одного отрицательного заряда на атоме хлора.

Диссоциация, именуемая обычно электролитической, происходит таким образом, что количество положительных зарядов оказывается равным числу отрицательных; поэтому при диссоциации таких солей, как  $CaCl_2$ , которые дают два аниона,  $CaCl_2 = Ca^{++} + Cl^- + Cl^-$ , катион  $Ca^{++}$  имеет два положительных заряда. Вообще же число зарядов соответствует валентности атомов. Серная кислота и едкий кали являются примерами веществ, дающих более сложные ионы; так, серная кислота диссоциирует с образованием иона  $SO_4^{--}$ , т.-е. группы из пяти атомов, по схеме,  $-H_2SO_4 = H^+ + H^+ + SO_4^{--}$ ; едкий кали диссоциирует по схеме  $KOH = K^+ + OH^-$ , образуя калий катион  $K^+$  и гидроксил анион  $OH^-$ . Различные соли серной кислоты, например, сернокислая медь, цинк и никель диссоциируют по схемам:  $CuSO_4 = Cu^{++} + SO_4^{--}$ ;  $ZnSO_4 = Zn^{++} + SO_4^{--}$ ;  $NiSO_4 = Ni^{++} + SO_4^{--}$ . Металл и водород обычно являются катионами, а металлоиды и их

УДУНТ  
(ИПБТ)

группы—анионами; однако, из этого правила имеются некоторые исключения.

Так, в гальваностегии приходится иметь дело с цианистым раствором серебра, которое находится в виде сложного соединения с цианистым калием  $KAg(CN)_2$ , при чем это соединение диссоциирует на  $K^+$  катион и сложный анион  $Ag(CN)_2^-$ . Сложные комплексные ионы такого рода часто играют большую роль в прикладном электролизе.

К этому следует добавить, что сама вода  $H_2O$  диссоциирована на ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , хотя и в очень незначительной степени.

При прохождении тока через раствор ионы играют выдающуюся роль, перенося электрические заряды с одного полюса на другой. Под влиянием положительных зарядов, сообщаемых анодам внешним источником электричества, положительно заряженные катионы отталкиваются и движутся по направлению к притягивающему их отрицательному полюсу—катоде. Достигнув последнего, они разряжаются отрицательным электричеством и переходят из состояния ионов в состояние атомов. Если речь идет о катионах водорода  $H^+$ , то в результате их разряжения образуются свободные атомы водорода, которые затем соединяются в молекулы  $H_2$  и выделяются в виде газа. В случае же металлических катионов, при разряде образуются свободные атомы, покрывающие катод металлическим слоем.

Движущиеся к аноду отрицательно заряженные ионы-анионы также участвуют в переносе электрического тока и также входят в соприкосновение с электродом— в данном случае анодом. Но судьба их складывается различно, в зависимости от того, сделаны ли аноды из растворимых или нерастворимых металлов. В первом случае, к которому относятся медные, серебряные и цин-

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

ковые аноды, металл растворяется и образует соль с подошедшими к нему анионами. Во втором случае, к которому относятся платина, иридий, уголь, на аноде происходит разряд аниона. Если эти ионы не сложны, то они выделятся в виде соответствующих элементов; так  $Cl'$  при разряде дает свободный хлор, который затем группируется в виде молекулы  $Cl_2$  и выделяется на аноде. При разряде более сложных анионов процесс оказывается уже не столь простым. После разряда анионов  $SO_4''$  получается незаряженная группа  $SO_4$ , неспособная вести свободное существование, и тотчас же разлагается по схеме  $SO_4 = SO_3 + O$ , вслед за чем  $SO_3$  реагирует с водой, образуя серную кислоту:  $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ . При разряде гидроксильных ионов  $OH'$ , получающаяся группа  $OH$  также претерпевает изменение  $2OH = O + H_2O$  т.е. превращается в воду и кислород.

### § 3. Законы Фарадея.

При растворении и выделении различных веществ на электродах количество этих веществ зависит от количества электричества, прошедшего через электрическую ванну, как это выражено в двух законах Фарадея:

1) Количество вещества выделенного или растворенного прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

2) При прохождении некоторого определенного количества электричества через ванны, вещества выделяются или растворяются в отношении их эквивалентных весов.

Так, если при действии некоторого количества электричества выделился, например, 1 г водорода, то в случае выделения кислорода он образуется в количестве 8 г, осадок цинка будет весить 32,7 г, меди 31,8 г, железа 27,9 г, серебра 107,88 г. Количество вещества,

УДУНТ  
(ИПБТ)

растворяющегося или выделяющегося под влиянием количества электричества равного одной ампер - секунде, называется его электрохимическим эквивалентом. Эти величины для важнейших элементов приведены в следующей таблице:

Ионы	Экв. вес	Миллигр.	Ионы	Экв. вес	Миллигр.
$\frac{1}{3}\text{Au}$	56,73	0,6808	$\frac{1}{2}\text{Ni}$	29,34	0,3039
$\frac{1}{2}\text{Cu}$	31,8	0,3293	$\frac{1}{2}\text{Pb}$	103,55	1,073
$\frac{1}{2}\text{Fe}$	27,92	0,2892	$\frac{1}{2}\text{Sn}$	59,4	0,6163
H	1,008	0,1044	$\frac{1}{2}\text{Zn}$	32,65	0,3386
Ag	107,88	1,1175	Na	23,0	0,2383

### Электрические единицы.

Так как в дальнейшем нам придется иметь дело с электрическими измерениями, то необходимо вспомнить наиболее употребительные электрические единицы. *Силой тока* называется количество электричества, протекающее в одну секунду через некоторое поперечное сечение проводника. За единицу силы тока ( $i$ ) принимают 1 ампер, т.-е. ток такой силы, которая при электролизе осаждает в одну секунду 1,1175 мг серебра; тот ток, который выделяет в секунду 11,175 мг серебра, очевидно равен 10 ампер и т. д. Сила тока, относящаяся к единице поверхности электрода, например, к 1 квадр. дециметру, называется плотностью тока  $d$ . За единицу количества электричества принимается ампер - секунда или кулон, представляющая количество электричества, которое протекает в цепи при

силе тока в ампер в продолжение секунды. Ампер-час— количество электричества протекающее в цепи при силе тока в 1 ампер в течение одного часа: 1 ампер-час равняется 3600 ампер-секунд или кулонов. За единицу сопротивления оказываемого проводником электрическому току принимается 1 *ОМ*, представляющий сопротивление ртутного столба, длиной в 106,3 см с поперечным сечением в 1 мм<sup>2</sup> при температуре 0°.

Сила тока зависит от напряжения *E*, под влиянием которого ток течет от источника электричества, а также от сопротивления проводника. Напряжение зависит от разности потенциалов на положительном и отрицательном полюсах источника электричества. Взаимоотношение между силой тока *i*, сопротивлением *W* и напряжением

*E* выражается законом ОМА:  $i = \frac{E}{w}$  при  $i = 1$  и  $w = 1$ ,

*E* тоже равно единице, т.-е. одному вольту, который представляет единицу напряжения или разности потенциалов <sup>1)</sup>. Вольт следовательно есть то напряжение, которое в проводнике с сопротивлением в 1 *ОМ* вызывает ток силой в 1 ампер. Один вольт, помноженный на 1 ампер представляет 1 уатт, который измеряет работу тока, совершаемую в 1 секунду или рабочий эффект. 1 уатт— 1/736 лошадиной силы.

#### § 4. Электрические свойства металлов и учение о гальванических элементах.

Способность тех или иных элементов переходить в раствор и выделяться из него при действии электрического тока относится к их электрохимическим свойствам.

<sup>1)</sup> Часто вместо понятия разность потенциалов употребляется термин электродвижущая сила; так как эти величины измеряются вольтами, то слово „напряжение“ иногда заменяется словом „вольтаж“.

Эти же свойства проявляются в тех случаях, когда металлы входят в состав гальванических элементов, в которых вырабатывается электрическая энергия и которые сами служат источниками постоянного тока.

### § 5. Теория гальванических элементов.

Рассмотрим теперь вопрос о том, каким образом может возникать электричество определенной электродвижущей силы, и будем пользоваться примером известнейшего элемента Даниэля, который состоит из металличе-

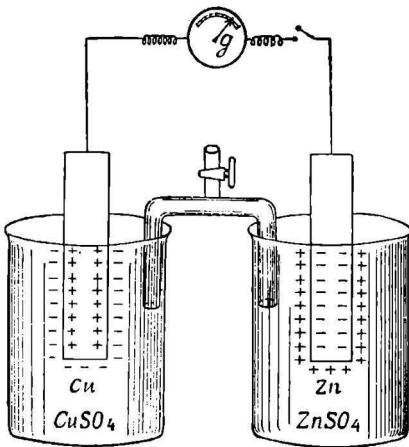


Рис. 2.

ского цинка, погруженного в раствор цинкового купороса и меди, погруженной в раствор медного купороса: оба эти раствора соединены между собой сифонной трубкой, содержащей какой-либо электролит, при чем весь аппарат схематично представлен на рис. № 2.

В этом элементе, равно как и в других гальванических

элементах, электрическая энергия возникает на границе соприкосновения между каждым электродом и окружающим его раствором, при чем механизм этого явления можно себе представить, если сравнить его с явлением *осмотического давления*.

НВ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Само осмотическое давление проявляется в растворах при следующих обстоятельствах. Возьмем мешочек, сделанный из коллодия (см. рис. № 3), нальем в него до верха какого-нибудь раствора, например, сахара, а сверху вставим в отверстие мешочка резиновую пробку, через середину которой проходит стеклянная трубочка, как это показано на рис. № 3; соприкасающиеся с пробкой части мешочка должны плотно облегать пробку. Снаряженный таким образом коллодиевый мешочек, служащий диафрагмой, погружается в сосуд, наполненный чистой водою. Вскоре после этого вода из сосуда будет проникать во внутрь мешочка *K*, сахар же будет оставаться на месте, так как коллодий непроницаем для сахара. Проникающая в *K* вода заставляет подниматься уровень раствора в трубке, что указывает на возникающее в *K* давление, которое носит название „осмотического“. Жидкость в трубке поднимается, пока давление столба не уравнивает давления, увлекающего воду в диафрагму *K* к молекулам сахара, находящимся в последней; указанное давление столба жидкости служит мерой осмотического давления.

Осмотическое давление, следовательно, возникает в результате проявления некоторой силы притяжения, действующей между молекулами растворенного вещества и растворителя и влекущей их друг к другу. В случае нами разобранный примера, это взаимодействие проявляется односторонне, так как привлекается лишь вода молекулами сахара, а последние остаются на месте под влиянием механических препятствий (диафрагмы). Однако, в других случаях наблюдается и обратное яв-

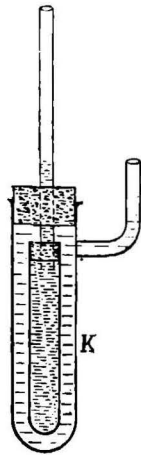


рис.3.

УДУНТ  
(ИПБТ)

ление, т.-е. движение растворенного тела под влиянием растворителя. Если мы возьмем крепкий, интенсивно окрашенный в темно-фиолетовый цвет раствор марганцовокислого калия и нальем его на дно стеклянного цилиндра, а сверху осторожно, не смешивая слоев, нальем чистой воды, то мы сможем вскоре наблюдать, как постепенно марганцовокислый калий начинает проникать в воду, мало-по-малу окрашивая ее сперва в розоватую краску, а затем в более темные оттенки. Это явление, называемое „диффузией“, указывает также, следовательно, на присутствие сил взаимодействия между растворителем и растворенным телом, но в данном случае, по всей видимости, активными движущимися частицами являются окрашенные частицы марганцовокислого калия.

Диффузия совершается тем более интенсивно, чем больше разница концентрации между участками раствора, откуда происходит диффузия и теми, куда она направлена.

Выражением этих же сил, в значительной мере, является растворение кристалликов сахара или соли в воде, при чем частицы этих веществ отрываются от твердого тела и стремятся равномерно распределиться в растворителе.

Германский ученый *Нернст*, создавая теорию гальванических элементов, положил в ее основу следующую гипотезу. Все металлы обладают в большей или меньшей степени способностью переходить в раствор, при чем эта способность может быть определена как некоторое давление, как некоторая „упругость“, выражающаяся определенной величиною. Упругость растворения металлов представляется величиною, зависящею прежде всего от природы металла, а само явление имеет в основе много общего с осмосом; поэтому *Нернст* при-

ИВ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

нимают, что упругость растворения — сила аналогичная силам осмотического давления.

При переходе в раствор металлов, однако, наблюдается некоторая особенность, выражающаяся в том, что металлы при этом становятся катионами, т.-е. растворяются, приобретая положительный заряд, так как в растворах они вообще могут существовать главным образом лишь в виде катионов.

Что же тогда происходит с самим металлом? Как мы хорошо теперь знаем, все атомы и в том числе атомы металлов состоят из центральных положительных, обладающих массой тел, окруженных отрицательными частицами — атомами электричества — электронами, которые вращаются вокруг центрального ядра по определенным путям — орбитам. Так, например, атом лития  $Li$  может быть представлен<sup>1)</sup> так, как это изображено на рис. 4.

В обыкновенном нейтральном атоме число электронов таково, что вполне нейтрализует положительный заряд центрального ядра. В случае же если какие-либо силы отрывают один электрон от атома, то он, практически не изменяясь в весе, получает положительный заряд, равный тому заряду, которым обладает один электрон или, как говорят, одному элементарному заряду  $e = 1,59 \times 10^{-19}$  кулонов; если отрываются два электрона, то атом приобретает два положительных элементарных заряда.

Очевидно, что когда под действием некоторых сил, металл, например,  $Zn$  переходит в состояние катионов

---

<sup>1)</sup> Точка — центральное положительное ядро; 3 эллипса — пути трех электронов.

Гальваноупластика.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

$Zn^{++}$ , т.е. уносит в раствор два положительных заряда, то в самом металле должно остаться два электрона или два элементарных отрицательных заряда.

Отсюда ясно, что между раствором, приобретшим вблизи металла положительный заряд, и отрицательным

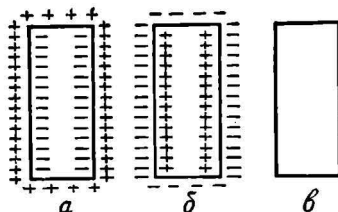


Рис. 5.

металлом возникнет некоторая разность потенциалов  $E$ . Эта последняя величина зависит, во-первых, от природы металла, т.е. точнее от его упругости растворения  $P$ , а также от содержания катионов, уже заранее на-

ходившихся в растворе. Обладая собственным осмотическим давлением  $p$ , они, в большей или меньшей степени, препятствуют растворению металла и таким образом уменьшают или точнее изменяют величину  $E$ .

Таким образом, представляются возможными следующие три общих случая для металлов, погруженных в раствор одноименных катионов, представленные на рис. № 5 схемами  $a$ ,  $б$  и  $в$ .

В случае схемы  $a$ ,  $P > p$ , т.е.  $P$  больше, чем  $p$ , а потому  $E = P - p$ , т.е. раствор заряжен положительно по отношению к металлу. В случае  $б$ , когда осмотическое давление  $p > P$ ,  $E = p - P$ , т.е. металл заряжен положительно по отношению к раствору, катионы которого осаждаются на металле в силу относительно большего  $p$ , и сообщают металлу положительный заряд.

Схема  $в$  иллюстрирует тот случай, когда  $P = p$ , а разность потенциалов  $E = 0$ .

Таким образом,  $E$  или, как говорят сокращенно, потенциал металла, погруженного в электролит, зависит от осмотического давления его ионов, т.е. от концентрации;

ИЗДАНИЕ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

потенциал более отрицателен в случае малого  $p$  и становится все менее и менее отрицательным, т.е. все более и более положительным по мере увеличения  $p$ .

Однако, для описанных случаев нельзя ожидать возникновения значительных потенциалов потому, что при увеличении отрицательного заряда металла он начинает сильно притягивать катионы так, что они теряют способность к отделению от массы металла и к переходу в раствор. Для получения больших или даже только явно измеримых потенциалов требуется прибегнуть к иному приему, именно к соединению металлов в некоторую „пару“, что мы и видим во всех реально действующих гальванических элементах, в том числе и в вышеупомянутом *медноцинковом элементе*.

Пользуясь этими воззрениями на причины возникновения электродвижущей силы, разберем более подробно механизм этого явления на примере весьма употребительного медно-цинкового элемента или элемента Данэиля; его мы изучим, сперва представив в виде схематическом, но не в том, в котором он встречается на практике.

Как видно из рисунка № 2, один стаканчик наполнен раствором сернокислого цинка  $ZnSO_4$ , в который погружается цинковый электрод с большою упругостью растворения и другой стаканчик наполнен раствором сернокислой меди  $CuSO_4$ , в который вводится медный электрод, обладающий малой величиной  $P$ ; оба раствора соединены между собою сифонною трубкою, заполненной одним из указанных растворов, например, сернокислого цинка.

Если оба металла остаются несоединенными между собою, то заметной электродвижущей силы в описанном приборе не возникает. Когда же мы соединим цинк и медь с помощью металлической проволоки, то нам представляется совсем иная картина. По причине большой

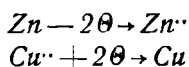
упругости растворения  $P$ , цинк будет переходить в раствор, образуя катионы и сообщая отрицательный заряд самому цинковому электроду, достигающий некоторого потенциала.

Медный электрод не обладает значительной упругостью растворения, а потому на нем не только нельзя ожидать столь же значительного отрицательного потенциала, но его заряд будет даже положительным. При замыкании электродов получится соединение с помощью проводника двух мест различных электрических потенциалов, что по теории электричества создает напряжение или электродвижущую силу, которое должно повлечь за собою передвижение электричества. Действительно, отрицательное электричество с цинка потечет по проводу и, достигнув меди, нейтрализует несколько медных катионов, вызвав таким образом осаждение меди на электроде. Благодаря передвижению отрицательного электричества с цинка, на последнем исчезает уже установившаяся разность потенциалов с электролитом, мешавшая его заметному самопроизвольному растворению, и новые порции цинка перейдут в раствор, оставив на электроде новое количество отрицательного электричества; это последнее вновь в силу разности потенциалов потечет по направлению к меди и вновь вызовет разряд и осаждение медных катионов. Таким образом создается непрерывный процесс растворения цинка и осаждения меди, при чем на электродах создается некоторая разность потенциалов и возникнет электрический ток, который можно измерить и заставить производить определенную работу. Так как электрический ток есть движение атомов электричества— электронов<sup>1)</sup>  $\theta$ , то, иначе говоря, на цинке возникают свободные электроны,  $\theta$ , которые движутся по проволоке

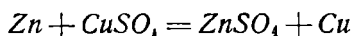
---

<sup>1)</sup>  $\theta$ —обозначение одного электрона.

к меди и там разряжают медные катионы; это может быть выражено следующей схемой:



Мы видим, следовательно, что весь процесс в совокупности состоит в растворении цинка и в осаждении меди:



Отсюда можно сделать вывод о том, каким образом возникла электрическая энергия Даниэлевского элемента, так как по закону сохранения энергии она должна была непременно перейти из какой-либо иной формы, но не создаваться вновь. В данном случае дело объясняется тем, что существующая сама по себе химическая реакция  $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ , возникающая уже при непосредственном погружении цинка в раствор меди, происходит с выделением энергии. При этом разница между простой химической реакцией и электрохимической реакцией в элементе Даниэля заключается в том, что в первом случае получается выделение тепла, а во втором случае происходит соответствующее выделение электричества.

Так как все металлы обладают различной упругостью растворения, то подобные гальванические элементы можно создать также из других пар металлов. Наконец, многие газы, как, например, водород и кислород, также оказались способными образовывать ионы в растворе и давать электрическую энергию, при чем осуществить элемент из этих газов можно таким образом, как это показано на рис. № 6.

Берем две стеклянных трубки I и II, верхние концы которых запаены, а нижние концы открыты и погружены в раствор электролита, например, серной кислоты. На

УДУНТ  
(ИПБТ)

платиновых проволочках, вляанных в трубки, через запаянные верхние концы укреплены платиновые электроды, наполовину погруженные в раствор электролита, занимающий некоторую часть трубок снизу, наполовину окруженные упомянутыми газами, т.-е. I водородом, а II

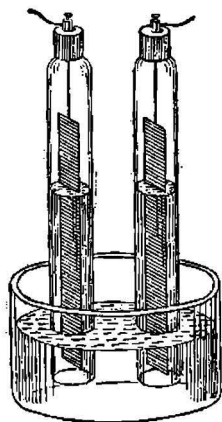
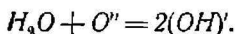


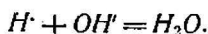
Рис. 6.

кислородом. При замыкании платиновых проволочек через измерительный прибор обнаруживается значительная разность потенциалов, порождающая определенный электрический ток. В данном случае весь электрохимический процесс может быть выражен следующей схемой. Активными элементами в этом приборе являются водород и кислород, а платиновые электроды несут второстепенную роль, являясь лишь передатчиками электричества с одного полюса на другой через внешнюю цепь. Водород обладает определенной упругостью растворения и переходит в окружающий электролит,

образуя катионы  $H^+$ , при чем освобожденные электроны будут возникать в избытке на электроде I, а затем потекут по замыкающей проволоке на электрод II; там они встретятся с кислородом, легко поглощающим электроны с образованием анионов  $O''$ , которые с водой дают гидроксил-ионы:



Поступающие в раствор  $H^+$  и  $(OH)'$  образуют незаряженные молекулы воды:



Таким образом общий процесс изобразится:

- 1)  $H_2 - 2\theta = 2H\cdot$
- 2)  $O + 2\theta = O''$
- 3)  $H_2O + O'' = 2OH'$
- 4)  $2H\cdot + 2OH' = 2H_2O$ .

Платиновые электроды при этом заранее покрываются бархатисто-черною мелко раздробленною платиной, платиновой чернью. Это делается для увеличения поверхности электродов и для облегчения поглощения газов платиной в целях более легкой передачи электронов. Электрическая энергия в данном случае обязана своим происхождением химической энергии, выделяющейся при образовании воды.

Можно получить также элемент из иначе подобранных электродов. Так, например, одним электродом может служить цинк, погруженный в раствор серной кислоты, а другим—платиново-водородный электрод (например, типа I), погруженный в тот же электролит.

Из двух активных элементов этой последней пары наибольшей упругостью растворения будет обладать цинк, а потому на нем образуется большой отрицательный потенциал, и электроны будут перетекать от цинка к платине. Встречая у ее поверхности ионы водорода  $H'$ , они будут их разряжать, в результате чего на платине будет выделяться свободный водород, а цинк будет переходить в раствор.

Во многих случаях электрохимической практики бывает очень важно сравнение упругостей растворения отдельных металлов и металлоидов. Так как большая упругость  $P$  создает соответственно большой потенциал на металле, то, очевидно, в качестве единицы для сравнения электрохимических свойств отдельных веществ должны служить их потенциалы  $E$  по отношению к растворам. При этом

нужно заметить, что величины  $E$  зависят от концентрации электролита, а потому сравнение должно производиться при одинаковых условиях, например, в растворах, содержащих *грамм-эквивалент* электролита в литре, т.-е. в нормальных растворах. Таким образом получают *нормальные потенциалы ЭП*.

Когда мы измеряем разность потенциалов на электродах какого-либо элемента, то мы находим величину  $E$ , составленную из потенциалов обоих электродов в отдельности, взятых, конечно, один с плюсом, а другой с минусом:  $E = E_1 - E_2$ . Поэтому, чтобы сравнить между собою отдельные вещества, нужно изучаемые электроды всегда включать с некоторым определенным электродом, который таким образом служил бы единицею сравнения, будучи *эталонным или нормальным электродом*. Наиболее применимым нормальным электродом служит водородно-платиновый электрод, имеющий в качестве электролита *2-х нормальный* (граммолекулу  $H_2SO_4$  в литре воды) раствор серной кислоты. Если включить по очереди интересующие нас металлы, погруженные в нормальные растворы их солей, вместе с *нормальным* водородным электродом, то мы получим гальванический элемент с определенной электродвижущей силою, например, 0,76 вольт для цинкового электрода. Измеренные величины электродвижущих сил расположим в ряд по мере убывания их отрицательных величин и по мере возрастания положительных (по водороду) значений. Таким образом мы получим для них электролитический ряд напряжений. При этом для удобства принимаем потенциал водородного электрода условно за ноль.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

§ 6. Ряд напряжений

Металлы	Катионы, их окружающие	Напряжения ЭП
Натрий.	<i>Na</i> ·	— 2,71
Кальций	<i>Ca</i> ··	— 2,50
Магний.	<i>Mg</i> ··	— 1,55
Марганец.	<i>Mn</i> ··	— 1,0
Цинк	<i>Zn</i> ··	— 0,76
Хром	<i>Cr</i> ··	— 0,60
Железо	<i>Fe</i> ··	— 0,43
Кадмий	<i>Cd</i> ··	— 0,40
Таллий	<i>Tl</i> ·	— 0,33
Кобальт	<i>Co</i> ··	— 0,29
Никкель	<i>Ni</i> ··	— 0,22
Свинец.	<i>Pb</i> ··	— 0,12
Олово	<i>Sn</i> ··	— 0,10
Водород	<i>H</i> ·	± 0,00
Сурьма	<i>Sb</i> ···	+ 0,1
Висмут.	<i>Bi</i> ···	+ 0,2
Мышьяк	<i>As</i> ···	+ 0,3
Медь.	<i>Cu</i> ·	+ 0,34
Серебро	<i>Ag</i> ·	+ 0,80
Ртуть	<i>Hg</i> ·	+ 0,86
Золото.	<i>Au</i> ·	+ 1,50

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Пользуясь этим рядом, мы можем всегда знать заранее, какой металл из пары, образующей гальванический элемент, будет отрицательным и какой положительным полюсом. Каждый более высоко стоящий металл—отрицательнее каждого ниже стоящего; водород делит весь ряд на группы,—электроотрицательных или неблагородных и электроположительных или благородных металлов, входя в общем в качестве равноправного члена в этот ряд.

Таковы в самых общих чертах электрохимические свойства элементов, поскольку дело идет о возникновении электрической энергии за счет химических реакций в гальванических элементах. Для наших целей, однако, наибольшее значение имеет обратное явление, т.е. осаждение металла за счет электрической энергии, т.е. явления электролиза,—которые, однако, уясняются лишь по ознакомлении с основами теории гальванических элементов.

Кроме того, надо принять во внимание, что каждый выше стоящий металл вытесняет чисто химически ниже стоящие металлы из растворов их солей, если его просто ввести в такой раствор. Вытесненные металлы покрывают в таких случаях металл, осаждающийся тонким слоем, который часто препятствует дальнейшей реакции.

## § 7. Электролиз.

При изучении электролиза нас, главным образом, будет интересовать процесс осаждения металлов на катоде, т.е. *катодный процесс*. При осаждении металлов электролизом мы имеем целью преодолеть естественное стремление к переходу в раствор, свойственное металлу. Для этого мы должны противопоставить упругости растворения осаждаемого вещества некоторый превосходящий ее потенциал, действующий в обратном направлении. Если

НИИ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

мы вспомним, что ряд напряжений дает нам характеристики для упругостей  $P$  и для потенциалов всех металлов, то очевидно, он нам указывает те наименьшие электродвижущие силы  $E$ , которые нужно приложить извне для того, чтобы заставить металл выделяться на катоде или растворяться на аноде. Так, например, для осаждения цинка из нормального серноокислого цинка нужно приложить к катоду  $E$  большую чем 0,76 вольт. Однако, при этом не следует упускать из виду, что ряд напряжений дает нам лишь нижний предел потенциала выделения веществ на катоде, на самом же деле истинный минимальный потенциал имеет большую величину; называется он *упругостью разложения*. Упругость разложения ионов является величиною весьма важною в практическом отношении и была определена для каждого отдельного случая путем непосредственного опыта. Та добавочная величина напряжения, на которую истинная упругость разложения превышает теоретическую величину ряда напряжений, называется *перенапряжением*  $\Delta$ .

Она зависит от химической природы электродов, от характера их поверхности, т.-е. от того, являются ли они матовыми или блестящими, а также от электролита и от температуры.

Перенапряжение для газов сильно возрастает на гладких поверхностях и при низких температурах.

Перенапряжение при осаждении металлов особенно значительно в случае никкеля, кобальта и железа, даже в случае электролиза их простых солей: серноокислого никкеля  $NiSO_4$ , серноокислого кобальта  $CoSO_4$  и серноокислого железа  $FeSO_4$ , а также в случае осаждения некоторых других металлов из их сложных соединений, называемых комплексными соединениями; примером таких соединений служит серебряная цианистая соль  $KAg(CN)_2$ . Хорошее перемешивание раствора также значительно понижает

перенапряжение, но не ниже определенной величины; также действует повышение температуры. Таким образом, потенциал, при котором начинает на самом деле выделяться металл или газ, т.е. величина  $E = \Delta\pi + \Delta$ , где  $\Delta\pi$  — теоретический потенциал по ряду напряжений, а  $\Delta$  — перенапряжение.

### § 8. Осаждение в присутствии нескольких катионов.

При осаждении металлов, в растворе всегда находится больше, чем один катион. Так, даже в самых простых случаях при осаждении какого-либо одного металла, кроме него в растворе непременно находится, по меньшей мере, еще один катион водорода  $H^+$ , самопроизвольно возникающий в воде, а потому существующий даже в нейтральных растворах. В кислых растворах — катионов  $H^+$  соответственно больше в зависимости от силы кислоты и от ее концентрации; в растворах щелочей концентрации  $H^+$  весьма ничтожны.

При электролизе будет выделяться с наибольшей легкостью, т.е. действием наиболее низкого потенциала сперва тот катион, для которого упругость разложения  $E = \Delta\pi + \Delta$  имеет наименьшую величину, а затем уже другой катион с большею  $E$ , если повысить соответственно электродвижущую силу электролизующего тока. Так, например, если мы имеем в растворе  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , то медь будет выделяться уже при самой небольшой электродвижущей силе в то время, как  $Zn^{2+}$  требует много более значительных величин  $E$ .

Большой интерес представляют взаимоотношения при электролизе катионов металла и водорода. Согласно закона упругостей растворения и упругостей разложения, металлы благородные, т.е. стоящие ниже водорода в ряду напряжений, выделяются очень легко, много легче

водорода. Стоящие выше водорода благородные металлы, кончая цинком, выделяются чаще всего совместно с большим или меньшим количеством водорода, так как их  $E = \mathcal{E}П + \Delta$  в общем не сильно отличается от  $E$  для водорода, для которого перенапряжение  $\Delta$  обычно очень велико, а концентрации  $H'$  сравнительно малы.

Для катионов металлов, стоящих выше цинка в ряду напряжений, их выделение в металлическом виде невозможно; так, алюминий и марганец выделяются в виде гидратов окислов  $Al(OH)_3$  и  $Mn(OH)_2$ , а другие, например,  $Na$ ,  $K$ , и  $Ca$  совсем не выделяются в твердом виде из обычных водных растворов, за исключением особых случаев электролиза неводных растворов, которые не имеют применения в современной гальваностегии. Поэтому главным продуктом, выделяющимся в таких случаях на катоде, будет водород, так как металлы этой последней категории столь трудно выделяются, что в катодном процессе могут принимать участие лишь ионы  $H'$ . Остающиеся гидроксиды ( $OH'$ ) образуют гидраты металлов, иногда растворимые в воде, например,  $NaOH$  и  $KOH$ .

### § 9. Явления на анодах.

При растворении металлов, взятых в качестве анода, также могут возникать те или иные осложнения: так на никкелевом аноде в нейтральных и кислых растворах не только происходит растворение металла, но также и выделение кислорода, на что затрачивается соответствующая часть электрической энергии; в щелочных же растворах выделение кислорода часто оказывается единственным анодным процессом. Такие металлы, как цинк или медь, обычно переходят в раствор гладко и без всяких осложнений, однако, в случае если применить слишком сильный ток при сравнительно малой поверхности анода,

ИВ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

т-е. ток большой плотности, то металл сам по себе не справится с переносом тока в раствор, и на помощь основному процессу присоединится побочный процесс выделения кислорода.

Если металл дает катионы различной валентности то в зависимости от условий преобладает та или другая валентность: так  $Ni$  растворяется в виде катиона  $Ni^{2+}$ , медь —  $Cu^{2+}$  и редко в виде  $Cu^{+}$ , золото —  $Au^{3+}$  и т. д.

### § 10. Зависимость свойств осадка от условий электролиза.

При электроосаждении металлов они могут выпадать в самых разнообразных формах: в виде крупных кристаллов, чешуек, игл, в виде серых бесформенных порошков и, наконец, в наиболее желательном для нас виде, — в форме ровных металлических осадков.

Подробности в ходе осаждения того или другого металла будут сообщены особо при описании каждого отдельного процесса — никкелирования, золочения и т. д.; в этой же главе мы коснемся общих соображений, имеющих отношение ко всем случаям гальваностегии и гальванопластики. После разряда катионов выделяются сперва отдельные атомы, которые затем образуют бесформенные аморфные частицы, более или менее быстро формирующиеся в кристаллы металлов. Эти кристаллы могут быть различных размеров и обладать различными силами сцепления друг с другом.

Осадки, пригодные для технических целей, получают лишь в тех случаях, когда кристаллы достаточно мелкие, а потому не образуют слишком неровной шероховатой поверхности, и когда они достаточно равномерно покрывают катод, хорошо срастаясь друг с другом. Таким образом электроосаждение металлов представляет особый

случай кристаллизации тел, т.-е. получение их в виде кристаллов, а потому во многих отношениях подчиняется общим законам этих последних процессов.

Обычная кристаллизация солей, например, селитры, гипосульфита и др., происходит, когда концентрация этих веществ в растворе превосходит предельную величину, соответствующую состоянию насыщения: кристаллизация возникает из пересыщенных растворов, при чем размеры и отчасти характер получающихся кристаллов зависят от степени пресыщения. Весьма характерно то, что для кристаллизации солей необходима затравка, т.-е. уже сформированный кристаллик соли, который вводится в пересыщенный раствор вещества, подлежащего кристаллизации. Тогда образование кристаллов начинается как раз на этих затравках, при чем если ввести небольшое количество затравок и оставить раствор спокойным, то возникают более или менее крупные кристаллические образования. Если, наоборот, ввести много затравок, то образуются более мелкие кристаллы, чему способствует также перемешивание раствора.

Пользуясь этим сравнением, мы можем уяснить себе многое также и в деле образования металлических осадков. Так, увеличивая силу и плотность тока, мы быстро разряжаем значительное количество ионов и образуем большое количество затравок; это обстоятельство способствует получению более мелких кристаллов.

Однако, чрезмерное повышение силы тока нежелательно, потому что оно связано с излишним увеличением электродвижущей силы или вольтажа на клеммах, что, в свою очередь, может обусловить выделение таких катионов, которые мы вовсе не хотели бы разряжать, например, ионы водорода.

Этот последний процесс является неприятным, главным образом, потому, что на него непроизводительно

НЕ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

тратится некоторая часть электрической энергии; кроме того, водород, выделяясь на катоде, мешает срастанию кристаллов металла, внедряясь иногда между ними, и сообщает таким образом осадку *нежелательную рыхлость*.

По аналогии с кристаллизацией солей, *перемешивание растворов* при электролизе *содействует равномерности и мелкозернистости осадка*.

Таким образом, плотность тока должна быть не слишком большой, но и не слишком малой, отличаясь своей величиной в зависимости от того, с каким металлом и электролитом мы имеем дело.

При кристаллизации солей очень большое значение имеет *температура, и формирование кристаллов идет более быстро и правильно при более высокой температуре. То же можно сказать и по отношению к электроосаждению металлов: работа при более высокой температуре в большинстве случаев улучшает качество осадков*. Кроме того, повышение температуры уменьшает перенапряжение и электрическое сопротивление гальванической ванны, а потому позволяет работать при более низком вольтаже, экономя таким образом электрическую энергию. Но опять таки часто повышение температуры нежелательно, потому что она способствует выделению водорода.

Не менее важным для гальваностегии является состав ванны, примененные электролиты и примеси к ним. Так, например, при выборе солей для ванны следует в большинстве случаев предпочитать серноокислые соли, например,  $ZnSO_4$ ,  $CuSO_4$ , перед хлористыми и особенно азотнокислыми солями, которые дают более рыхлые, неравномерные, а иногда игольчатые осадки, как это имеет место для азотнокислого серебра.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Очень полезно нахождение металла в растворе не в виде простого катиона, а в виде сложного комплекса, для чего в раствор вводятся такие комплексообразователи, как цианистый калий,  $KCN$ , образующий с серебряными солями  $KAg(CN)_2$ , кремнефтористо-водородная кислота,  $H_2SiF_6$ , со свинцовыми солями дающая  $PbSiF_6$  и др.: они повышают перенапряжение для металлов и сообщают им более ровную мелко-зернистую структуру.

Сильно действуют то в положительную, то в отрицательную сторону примеси некоторых солей даже и в том случае, когда их катионы неспособны осаждаться вместе с основным получаемым металлом и встречаются в ничтожных количествах (тысячные и сотые процента); поэтому в различных рецептах мы встретим такие соли, которые непосредственного участия в образовании осадка не принимают, например,  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ .

Нахождение в растворе так называемых коллоидных веществ типа желатины, клея, декстрина и друг. в большинстве случаев портит осадок, делая его серым и рыхлым, но, однако, можно подобрать такие типы этих примесей, которые сильно улучшают осадок, при условии, если коллоиды вводятся в определенных весьма небольших количествах и в строгом соответствии с концентрацией соли, а также с плотностью тока.

Все, что было сказано о влиянии условий на характер металлических осадков, указывает нам, что *хорошие результаты могут быть получены лишь при соблюдении всех правил, которые установлены на основании требований теории и практики; необходимо также не отступать от концентраций, приведенных в рецептах, и работать с соблюдением величайшей чистоты, применяя вполне чистые реактивы. Более точные указа-*

УДУНТ  
(ИПБТ)

ния будут даны при описании отдельных видов гальваностегии. Этими последними фразами я не хочу сказать то, что нельзя придумать новых рецептов лучших, чем прежние; наоборот, можно быть уверенным, что в деле гальваностегии возможны большие усовершенствования.

---

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТ ПО ГАЛЬВАНОСТЕГИИ И ГАЛЬВАНОПЛАСТИКЕ.

#### ГЛАВА ПЕРВАЯ.

#### Источники электрического тока.

##### § 11. Гальванические элементы.

*Включение элементов.* Хотя теоретически гальванические элементы могут готовиться из различных пар металлов, но на практике их применение сильно ограничивается различными причинами: слишком большой стоимостью, механическими недостатками и т. д. Поэтому, на

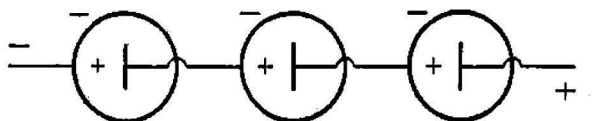


Рис. 7.

практике приходится встречаться с небольшим числом типичных элементов. Из них будут описаны лишь те, которые имеют наибольшее распространение. При пользовании гальваническими элементами следует принять во внимание, что для некоторых осаджений бывает недостаточной электродвижущей силы одного элемента, хотя бы самого высоковольтного. В этих случаях пользуются электро-

движущей силой нескольких элементов соединяя их последовательно. С этой целью соединяют проводами (обычной звоночной изолированной проволокой) их полюса, чаще всего *последовательно*, т.е. таким образом, чтобы полюс положительный был соединен с полюсом отрицательным следующего элемента, а положительный полюс этого последнего с отрицательным полюсом третьего элемента и т. д. Оба крайние полюса полученной цепи элементов, положительный и отрицательный, соединяются непосредственно с соответствующими электродами ванны (рис. 7).

По законам электричества сила тока  $i$ , получаемая от такой батареи элементов, будет пропорциональна сумме их электродвижущих сил и обратно пропорциональна сумме их сопротивлений плюс сопротивление ванны; если число элементов  $n$ , а  $w$ —сопротивление каждого из них,  $E$ —электродвижущая сила каждого,  $\omega$ —сопротивление ванны, то:

$$i = \frac{n E}{n\omega + \omega}$$

Если при включении элементов в батарею получается вольтаж более высокий, чем нужно, и, следовательно,

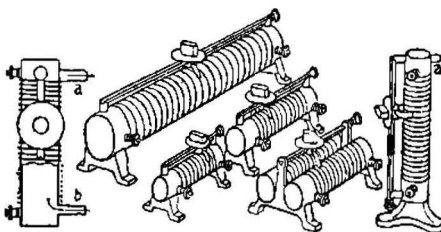


Рис. 8.

слишком большая сила тока, то ее следует соответственно уменьшить, включив в цепь некоторое сопротивление. В качестве такового служат обыкновенно приборы, именуемые реостатами, в которых ток проходит через никелевые или константановые проволоки. Регулирование

НЕ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

силы тока производится введением в цепь больших или меньших отрезков проволоки, для чего реостаты снабжаются соответствующими приспособлениями. На практике различаются два основных типа реостата, — движковые (см. рис. 8), в которых сопротивление вводится постепенно и непрерывно, и реостаты, в которых сопротивление включается отдельными целыми отрезками проволоки (рис. 9).

Если хотят получить более долговременно работающую батарею, т.е. батарею большей емкости, и нет нужды увеличивать вольтаж, то элементы соединяют параллельно, как это показано на рис. № 10. В случаях, когда требуется увеличение и емкости и вольтаж, то применяют параллельно последовательное включение, как показано на рис. № 11.

Для любительских и лабораторных работ, а также для небольших технических установок, гальванические элементы и батареи являются весьма удобным источником постоянного тока. Из них наиболее употребительны следующие элементы.

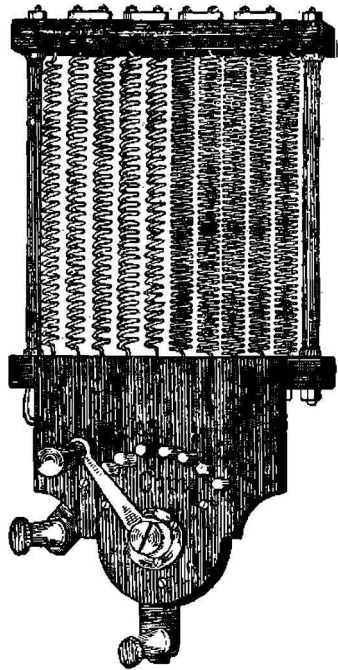


Рис. 9.

*Элемент Даниэля* был уже рассмотрен с теоретической точки зрения. Применяемый на практике он имеет следующее устройство. Раствор сернокислой меди наливается в глиняный неглазурованный цилиндр D (диа-

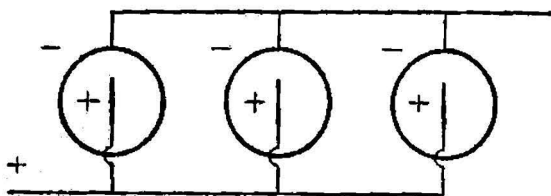


Рис. 10.

фрагма) и в него же вводится медный электрод (разрез элемента см. рис. 12). Этот цилиндр вставляется в стеклянный толстостенный сосуд, в который наливается рас-

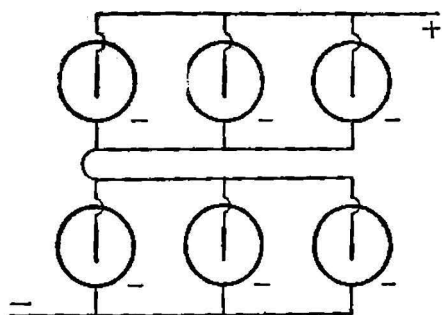


Рис. 11.

твор сернокислого цинка, помещающийся между цилиндром и стеклянными стенками. Туда же вводится электрод из листового цинка цилиндрической формы, окружающий глиняный цилиндр с внешней стороны.

Оба электрода соединяются при помощи клемм с электрическими проводами. Медный раствор имеет соприкосновение с цинковым раствором через поры глиняного цилиндра, который препятствует, однако, перемешиванию обеих жидкостей.

НВ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Раствор сернокислой меди должен быть возможно более концентрированным (растворимость 16,2 г в 100 г воды при температуре 15°) чтобы облегчить выделение меди, а раствор сернокислого цинка должен быть более слабым, чтобы ионы  $Zn^{++}$  менее препятствовали растворению цинка.

Отрицательным электродом является цинк, а положительным медь. Электродвижущая сила около 1,1 вольт.

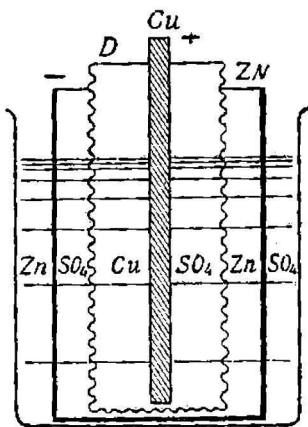


Рис. 12.

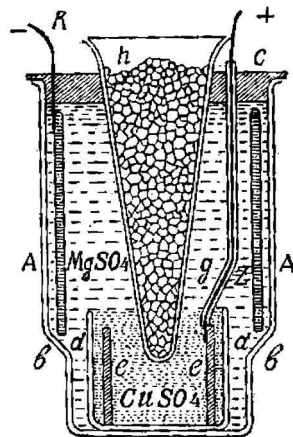


Рис. 13.

Сопротивление достигает 5 ом. Сернокислый цинк с большим успехом можно заменить более крепким и более электропроводным 10% раствором сернокислого магния, при чем электродвижущая сила возрастает до 1,18 вольт. В Германии в последнее время вошли в употребление элементы Мейдингера, построенные на принципе элемента Даниэля, но без диафрагмы, и содержащие приспособление для насыщения медного раствора твердой сернокислой медью: оно состоит из воронки, заполненной  $CuSO$  с отверстием внизу (см. рис. № 13).

НЕ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Элемент Даниэля имеет заслуженный успех. Он мало изменяет свою электродвижущую силу (не поляризуется) и работает до растворения цинка. При стоянии с электролитом в разомкнутом виде цинк постепенно разрушается; поэтому следует при сравнительно больших перерывах в работе выливать из элемента обе жидкости. Амальгамирование цинка предохраняет его от самопроизвольного разрушения.

К недостаткам элемента относятся его некоторая громоздкость, значительное сопротивление и довольно высокая стоимость.

### Хромокислый элемент.

*Элемент Поггендорфа.* Состоит из цинкового отрицательного электрода и из угольного положительного электрода или вернее двух угольных положительных электродов С, соединенных друг с другом (см. рис. № 14).

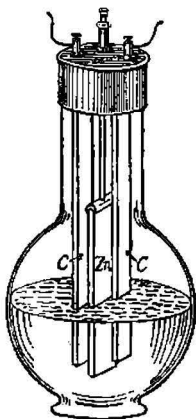


Рис. 14.

В качестве электролита берется 10% раствор серной кислоты и 10% двухромового калия или 20% серной кислоты и 20% двухромового натрия. Сущность электрохимического процесса в том, что цинк переходит в раствор, а на угольном нерастворимом электроде выделяется водород. Накапливаясь на последнем, водород сам по себе приобретает некоторую величину упругости растворения, которая оказывает препятствие выделению новых порций, т. е. поляризует элемент, уменьшая его электродвижущую силу. Чтобы избежать этого понижения, в раствор прибавляют двухромовокислые соли, которые окисляют водород и таким образом „деполяризуют“

УДУНТ  
(ИПБТ)

элемент; называются они поэтому деполяризаторами. Описываемый элемент дает очень устойчивую электродвижущую силу в 2 вольта при весьма малом сопротивлении электролита. Работает элемент до тех пор, пока не растворится весь цинк, либо пока не восстановится деполяризатор, при чем раствор приобретает зеленую окраску, которая обязана своим происхождением переходу двуххромовых солей в соли окиси хрома, например,  $K_2Cr_2O_7$  переходит в  $Cr_2(SO_4)_3$ . Отсюда следует, что элемент может быть легко возобновлен путем введения нового цинкового электрода или свежего раствора. Когда элемент стоит без работы, то для сбережения цинка его следует приподнимать над уровнем раствора при помощи соответствующего приспособления. Хромовокислый элемент благодаря своим удобным свойствам весьма употребителен.

*Элемент Бунзена.* Состоит из отрицательного полюса—цинка, погруженного в 10% серную кислоту и положительного полюса—угля, погруженного в крепкую лучше всего дымящуюся азотную кислоту (см. рис. № 15). Оба раствора отделяются друг от друга глиняной диафрагмой, подобной той, которая применяется для элемента Даниэля. Как в предыдущем случае, электрохимический процесс заключается в растворении цинка и выделении водорода. Азотная кислота является деполяризатором, окисляющим водород. Для того, чтобы избежать само-

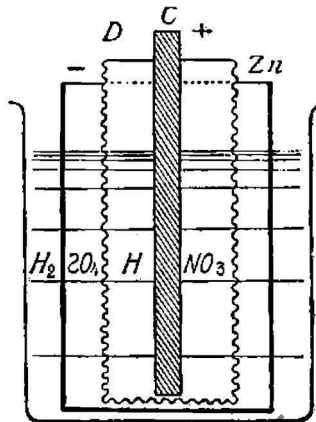


Рис. 15.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

произвольного раз'едания цинка, его амальгамируют, т.-е. покрывают слоем ртути, образующей с ним сплав (амальгаму) уже на холоду. Элемент *Бунзена* дает *E* равное 1,96 вольт, если пользоваться дымящейся азотной кислотой, при очень малом сопротивлении (около 0,2 ома). При своих хороших качествах элемент обладает тем недостатком, что в результате окислительного действия азотной кислоты образуются газообразные окислы азота, вредные для здоровья.

Элемент *Лекланше* (звоночный элемент) имеет в качестве отрицательного полюса цинк, а в качестве положительного—уголь. Как мы видим, во всех технических элементах для отрицательного полюса везде применяется цинк, потому что из всех технических доступных металлов он обладает наиболее отрицательным потенциалом и растворяется без существенных осложнений. Положительным полюсом служит уголь. Электролитом в элементе *Лекланше* служит 20%, раствор нашатыря  $NH_4Cl$ . Электрохимический процесс заключается в растворении цинка, дающего в электролите соединение  $Zn(NH_3)_2Cl_2$ , и в выделении водорода на угле. Полученное соединение цинка выделяется в виде кристаллической массы в случае накопления в большом количестве. В качестве деполяризатора применяется твердое вещество пиролюзит  $MnO_2$ , прессуемый в пластинки, которые вводятся в соприкосновение с углем. Пиролюзит при деполяризации восстанавливается в  $Mn_2O_3$ . Элемент дает 1,5 вольт и имеет сопротивление 0,05—0,1 ома. Его электродвижущая сила весьма неустойчива и при сколько-нибудь длительном употреблении резко понижается, благодаря недостаточно быстрой деполяризации. Это обстоятельство делает элемент неподходящим для постоянного электролиза. Однако, он отличается большою неприязательностью, не требует ухода и может

стоять на-готове в неразобранном виде продолжительное время; требуется лишь подливание воды. Элемент Лекланше поэтому употребляется в тех случаях, когда за кратковременной работой следует продолжительное бездействие, как это, например, имеет место в установках электрической сигнализации (звонки).

*Сухие элементы* построены на принципе элемента Лекланше и представляют обычно батареи соответствующих пар. Электролит пропитывает какую-нибудь гигроскопическую порошкообразную массу, например, опилки, муку и т. д.

*Элемент Лаланда* (именуемый также эл. Эдисона и Ведекинда) состоит из цинка на отрицательном полюсе и медной пластинки или сетки на положительном полюсе (см. рис. 16). Электролитом служит 15—18% раствор едкого натра. Электрохимический процесс состоит в растворении цинка и выделении водорода, который окисляется хорошим деполяризатором, окисью меди, покрывающей медный электрод.

После того как вся окись меди восстановится водородом и перейдет в чистую медь, она теряет деполяризующую силу, и электродвижущая сила быстро падает. Медный электрод можно снова окислить простым нагреванием на воздухе при температуре около 150° (например, на газовой горелке).

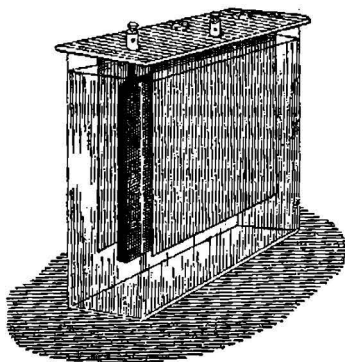


Рис. 16.

Электродвижущая сила элемента 1,0—1,1 вольт; за границей он уже получил большое распространение, благодаря своему постоянству при работе, а также способности давать значительное количество энергии. Он осуществляется в нескольких технических конструкциях.

## § 12. Аккумуляторы.

*Свинцовые аккумуляторы.* Принцип действия аккумуляторов заключается в следующем. Произведем электролиз раствора серной кислоты между свинцовыми электродами. При этом анод окисляется выделяющимся кислородом и покрывается слоем перекиси свинца; катод же остается неизменным или, если он с поверхности был окислен, как это обычно бывает, то восстанавливается выделяющимся водородом до чистого свинца.

Если после более или менее продолжительного электролиза выключить ток, то свинцовые электроды окажутся заряженными, т. е. будут сами давать электродвижущую силу, которая может быть легко измерена и достигает столь значительной величины, что может производить электролиз, приводить в действие звонок или совершать какую-либо иную работу. При этом электрическая энергия возникает за счет реакции восстановления перекиси свинца в окись свинца  $PbO_2 \rightarrow PbO$  на положительном полюсе и окисления свинца в окись  $Pb \rightarrow PbO$  на отрицательном полюсе.  $PbO$  на обоих полюсах переходит с серной кислотой в серноокислый свинец  $PbSO_4$ . Переходя в  $PbSO_4$  свинец дает катионы  $Pb^{++}$ , теряя электроны по схеме  $Pb - 2\Theta = Pb^{++}$ . Электроны достигают по проволоке перекиси свинца  $PbO_2$ , содержащей свинец в виде четырехзначного металла  $Pb^{++++}$  и разряжают его до степени двухвалентного  $Pb^{++}$  по схеме  $Pb^{++++} + 2\Theta = Pb^{++}$ . После разряда аккумуляторов обе пластинки покрыва-

ются слоем  $PbSO_4$ ; если мы разряженный аккумулятор опять подвергнем действию тока, то он опять зарядится и может быть использован в качестве источника тока. Количество электрической энергии, которая запасается в аккумуляторах, зависит от размеров поверхности перекиси свинца и чистого свинца, а потому в применяемых на практике аккумуляторах принимаются различные меры к тому, чтобы возможно увеличить поверхности электродов. Каждый аккумулятор состоит из свинцовых и перекисных пластин, погруженных в стеклянный сосуд с 12% серной кислотой.

Свинцовые аккумуляторы дают в начале работы электродвижущую силу больше 2-х вольт. После того, как она понижается до 1,7, аккумулятор необходимо заряжать вновь. Хранить его незаряженным и наполненным нельзя, так как  $PbSO_4$  со временем облепляет электроды плотным слоем, препятствующим заряду аккумулятора и вызывающим искровые разряды и порчу пластин.

Аккумуляторы являются весьма совершенным источником тока, при чем они часто группируются в батареи, иногда имеющие постоянный характер.

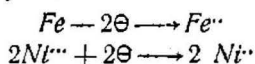
Для зарядки их требуется динамо постоянного тока или выпрямленный городской переменный ток.

### Аккумуляторы Эдисона.

На анодах этих аккумуляторов находится гидрат закиси никкеля  $Ni(OH)_2$  или  $NiO$ , который действием электрического тока окисляется в окись никкеля  $Ni_2O_3$  или гидрат ее  $Ni(OH)_3$ . На катодах находится закись железа, восстанавливающаяся в металлическое железо. В качестве электролита применяется 20% едкий кали. После заряжения аккумулятор становится источником электрической энергии, получающейся за счет химической реак-

НЕ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

ции превращения окиси никкеля, дающей катионы  $Ni^{+++}$ — в закись никкеля  $Ni(HO)_2$ , образующую катионы  $Ni^{++}$ . Железо при этом окисляется в окись железа  $Fe_2O_3$ . Подобно предыдущему, возникновение тока может быть представлено следующей схемой:



В начале работы аккумулятор дает электродвижущую силу в 1,5 вольта и затем работает в среднем при 1,23 в. В последнее время стали выделяться аккумуляторы, способные запасать большие количества электрической энергии, т.-е. обладающие большой емкостью.

Эдисоновские аккумуляторы выгодно отличаются от свинцовых своей большей легкостью, прочностью конструкции и не требуют столь тщательного ухода и надзора, как первые: они могут сохраняться даже в незаряженном виде, наполненные раствором. Электроды и электролит помещены обычно в узкие железные ящики особого типа.

Применяемость аккумуляторов для плохо снабженных лабораторий и мастерских ограничивается необходимостью заряжать их постоянным или выпрямленным током.

### § 13. Выпрямители.

Для построения электрического выпрямителя пользуются тем свойством алюминиевых листов, что они не пропускают тока, являясь *анодами*, и пропускают его, будучи *катодами*. Если мы через два электрода—алюминиевый и угольный—будем пропускать переменный, например, городской осветительный ток, то на полюсе динамо и на том проводе, который соединен с алюминием, знак электричества будет все время периодически меняться. Когда этот знак будет отрицательным, то ток будет проходить через

НЕ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

выпрямитель. Когда же знак станет положительным, то анод делается непроницаемым для тока, который тек бы в растворе от алюминия-анода к углю-катоде. Таким образом, получается ток прерывистый и сильно ослабленный, но зато проходящий практически лишь в одном направлении.

В качестве электролита берут насыщенный раствор двууглекислой соды или фосфорнокислого натрия.

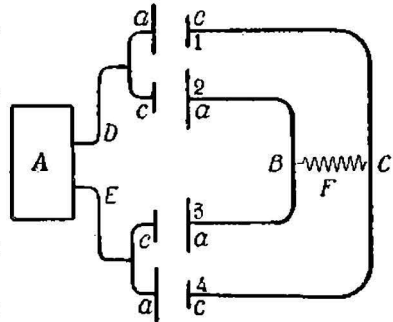


Рис. 17.

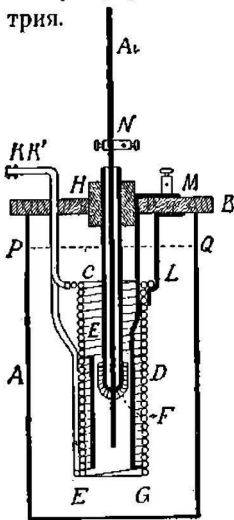


Рис. 18.

внешней цепи F включить между B и C, то в этой цепи потечет

Если осуществить наиболее простую вышеописанную систему, то получится ток довольно слабый, а потому для больших токов применяют более сложную систему электродов, представленную на рис. 17. Выпрямитель состоит из четырех пар электродов, из четырех элементов. В каждом из них находится по одному алюминиевому электроду *a* и одному угольному электроду *c*. Элементы соединены с источником переменного тока A таким образом, что через ветвь B проходит только электричество одного знака, а электричество противоположного знака течет через ветвь C. Если теперь концы

НЕ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

тельное электричество из *A* может проходить только через элементы 2 и 3 в ветвь *B*, а отрицательное электричество поступает в *C* только через элементы 1 и 4. Следовательно, по внешней цепи положительный ток будет непрерывно течь от *B* к *C*. В этой установке теряется около 40% энергии.

Поверхность электродов выбирается в зависимости от желаемой силы тока.

Очень простым осуществлением выпрямителя является аппарат Миткевича, изображенный на рис. 18, где алюминиевая проволока *Al* служит анодом, диаметром в 2—5 мм, а свинцовый цилиндр *E* служит катодом, *D*—стеклянный змеевик для охлаждения аппарата. Анод вставлен в стеклянную трубку, в которой может перемещаться и удерживается в определенном положении при помощи кусочка резиновой трубки *F*.

Выпрямляется переменный городской ток непосредственно включенный в аппарат.

#### § 14. Динамо-машины.

Для крупных гальваностегических установок наиболее рациональным источником электрической энергии являются динамо-машины постоянного тока (см. рис. 19).

Электрический ток в динамо получается в так называемом якоре, вращающемся между полюсов электромагнита, и по щеткам направляется во внешнюю цепь. Вращение динамо обычно производится с помощью электромотора или двигателя внутреннего сгорания, паровой машины и турбины. Для электролиза особенно желательны машины с низкой электродвижущей силой, но способные давать сильный ток. Устройство и расположение гальванических ванн должно быть согласовано с динамо-машинок.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

В случае, если она низковольтная и высокоамперная, т.-е. способная давать много ампер, то электроды каждой ванны, а иногда и нескольких ванн соединяются параллельно: аноды накоротко соединяются с анодами, а катоды с катодами с таким расчетом, чтобы получить нормальную плотность тока.

В случае высоковольтных машин, включение ванн производится последовательное, т.-е. ток последовательно

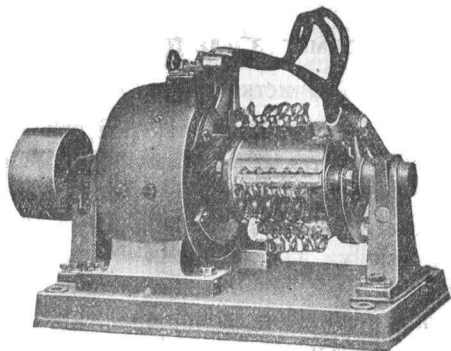


Рис. 19.

проходит через все ванны одну за другой, благодаря чему получается в цепи значительное сопротивление. Это сопротивление подбирается таким образом, чтобы в цепи шел ток вполне определенной силы. Регулирование реостатами в больших установках должно иметь лишь подсобный характер и производиться главным образом включением соответственного количества ванн, а не металлических сопротивлений, так как в противном случае значительное количество энергии пойдет не на электролиз, но на бесполезное нагревание этих сопротивлений <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> При прохождении тока через проводники всегда происходит разогревание, при чем количество тепла  $J = \omega i^2$  где  $\omega$  сопротивление, а  $i$  сила тока.

Гальваноопластика.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Для электролиза и в особенности для зарядки аккумуляторов можно применять также ток от динамо переменного тока, например, от городской сети. При этом он, конечно, должен быть выпрямлен, что достигается применением выпрямителей, из которых следует отметить вышеописанный алюминиевый, а также ртутный выпрямители.

## ГЛАВА ВТОРАЯ.

### Подготовка предметов для покрытия металлами.

#### § 15. Очистка поверхности.

С чего же следует начинать, получив какие-либо предметы для покрытия их металлами? Первые наши шаги зависят в значительной степени от рода этих предметов, степени их загрязнения, а также от того, хотят ли их сделать блестящими или матовыми. Предметы с сильно загрязненной и неровной поверхностью сперва очищают механически и, в случае надобности, шлифуют и полируют сперва на шлифовальных кругах или с помощью грубой наждачной бумаги, а затем с помощью наиболее нежных ее сортов и, наконец, суконкой с крокусом и мелом; при очистке также употребляют вращающиеся стальные и медные щетки, приложенные на особых станках.

Мы должны при этом иметь в виду, что на более гладких поверхностях несравненно проще получить блестящие осадки; это обстоятельство имеет особенное значение, когда они обладают незначительной толщиной.

Итак, чем лучше мы обработаем металл для покрытия, тем лучше будут и результаты.

В случае если предварительная механическая обработка слишком затруднительна или не нужна, так как предметы уже вполне подготовлены, то приступают к химической обработке,—обезжириванию и травлению.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Обычно покрываемыми металлами являются либо различные сорта технического железа, либо медь, латунь и другие сплавы меди, реже цинк, никкель и алюминий.

Первым делом, металлические предметы должны быть тщательно очищены от всяких органических загрязнений: от жиров, следов олифы и т. д.; при этом нужно заранее твердо помнить, что все металлы имеют на поверхности большее или меньшее количество жира даже тогда, когда они намеренно не покрывались какими-либо жировыми веществами: каждое прикосновение рук и загрязненных тканей достаточно для того, чтобы вызвать вредное загрязнение. Жир, оставшись на предметах даже в ничтожных и совершенно невидимых и неосязаемых количествах, портит всю работу, не давая металлу плотно приставать к предметам. Кроме того, отдельные пятнышки жира влияют на внешний вид осадка, который осаждается на них тоже в виде грязных пятен.

Обезжиривание производится отжиганием предметов в специальных печах в тех случаях, когда такая операция не вредит качеству металла. Очень часто обезжиривают также с помощью щелочных растворов, при чем это является особенно удобным для работ в заводской обстановке и с предметами, нагревание которых представляется нежелательным. Предметы при этом погружают в ванны с известковым молоком или с 10—20% раствором едких щелочей. В присутствии большого количества загрязнений желательно нагревание растворов градусов до 60°—70°. Для промывки маленьких предметов может служить обычная лабораторная посуда (фарф. чашки, стеклянные стаканы и ванны), для больших предметов применяются специальные железные или деревянные ванны (ящики). На крупных заводах для этих целей применяются довольно сложные установки, описание которых

можно найти, например, в подробнейшем руководстве Пфангаузера (Pfanhauser, *Galvanotechnick*. 1922).

Рекомендуется также прибавление к щелочам таких окислителей, как перекись водорода, пербораты, перкарбонаты и персульфаты, но для обычных случаев это необязательно.

На некоторых германских заводах очищаемые металлы подвешивают в качестве катода в щелочных растворах (смесь едкого натра и извести) и выделяют на них водород электрическим током, что вызывает более совершенное отделение жира. Возможно также обезжирение применением органических растворителей, например, бензина и бензола, но при этом нужно помнить, что они очень легко воспламеняются, так же, как их пары, которые, кроме того, вредны для здоровья.

После обезжирения не следует трогать руками, хотя бы и самыми чистыми, очищаемых предметов. Поэтому следует спускать в промывные ванны и поднимать из них по возможности, надев предварительно на проволочки, крючки и т. д. Мелкие предметы можно погружать на ситах, дурхшлагах и т. д.

## § 16. Травление.

Травление железа производится с целью освободить его поверхность от различных окислов, его покрывающих, и выполняется обычно 5%—10% раствором серной или соляной кислоты в деревянных лоханях или ящиках, сделанных применительно к тем предметам, которые подвергаются обработке; употребляются также цементные и фаянсовые и др. керамиковые ванны. Для мелких предметов может применяться обычная лабораторная стеклянная и фарфоровая посуда. Освобождение от окислов, покрывающих железо, окалины, ржавчины, обле-

НЕ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

чается применением щеток, которыми протираются предметы. По окончании этой операции, которая должна производиться весьма тщательно, железо, приобретшее довольно темную окраску, промывается в чистой воде и непосредственно помещается в гальваническую ванну, при чем следует не допускать прикосновения голыми руками.

В случае, если на металле остались неочищенные участки, они либо совсем не покрываются металлом, либо покрываются очень непрочно.

Возможно также электролитическое травление, когда железо сперва подвешивается в качестве анода в кислых растворах и подвергается электролизу, а затем применяется в качестве катода в щелочной ванне.

Цинк также травится серной кислотой, а никкель соляной. На больших заводах применяются различные механические приспособления для облегчения травления. При более кустарной работе травление может занять несколько часов; однако, при этом никак нельзя пере-держивать металл в кислоте слишком долгое время во избежание разъедания самого железа.

Медь и медные сплавы (латунь, томпак, бронза, нейзильбер) травятся сперва в ванне I в течение нескольких секунд.

*Ванна I* составляется следующим образом:

200 весовых частей азотной кислоты уд. веса 1,33; 1—2 весовых частей чистой сажи; 1 часть поваренной соли.

После этого предметы хорошо споласкиваются горячей водой и погружаются в ванну II.

*Ванна II*: 100 весовых частей крепкой серной кислоты (уд. вес 1,84); 75 вес. частей азотной кислоты (удельный вес 1,38); 1 вес. часть поваренной соли.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

При составлении ванны следует вливать серную кислоту в азотную и с большой осторожностью, понемногу, но не наоборот.

Через несколько секунд предметы нужно вынуть, сполоснуть горячей водой и рассмотреть их хорошенько. В случае, если поверхность не вполне очистилась, то следует повторить травление в ванне II. После окончательного споласкивания предметы необходимо сейчас же направить в гальваническую ванну.

Травление меди и ее сплавов можно производить также раствором цианистого калия, в котором предметы могут без вреда находиться продолжительное время.

Следует, однако, помнить, что цианистый калий—один из самых сильных ядов и обращаться с ним очень осторожно.

Травление алюминия и цинка производится 10% соляной кислотой, а также 10% раствором едкого натра.

Олово и свинец травятся 5% раствором цианистого калия.

Обрабатываемые предметы после травления должны быть весьма быстро промыты и затем помещены в заготовленную гальваническую ванну.

Если по условиям работы, после травления, освобождающего от главных загрязнений, не оказалось возможным немедленное покрытие предметов, то перед самым помещением в гальваническую ванну их необходимо подвергнуть повторной кратковременной обработке в протравной ванне; эта операция называется *декапированием*.

Существуют также другие способы травления, но они имеют меньшее значение. В заключение следует отметить, что при травлении в серной кислоте мышьяк, встречающийся в железе и цинке, дает с водородом небольшое количество ядовитого мышьяковистого водоро-

УДУНТ  
(ИПБТ)

да, а протрава, содержащая азотную кислоту, выделяет удушливые окислы азота. Поэтому означенные операции нужно производить в хорошо вентилируемых помещениях или под вытяжкой, когда речь идет о более или менее значительных производствах.

Для получения наиболее прочных осадков серебра и золота на предметах из медных сплавов или цинка их перед гальванизацией иногда амальгамируют ртутью, погружая на несколько секунд в следующую ванну: вода—1 литр, цианисто-калиевая ртуть 5—10 г, цианистый калий 10—20 г. Эта операция однако не является необходимой.

## ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

### Устройство гальванических ванн.

#### § 17. Снаряжение и схема включений

Покрытие предметов металлами в лабораторной и домашней обстановке можно производить в толстостенных стеклянных стаканах, а лучше всего в толстостенных стеклянных прямоугольных сосудах, вроде изображенного на рис. № 20; размеры применяемых сосудов, конечно, зависят от размеров и характера покрываемых предметов — катодов.

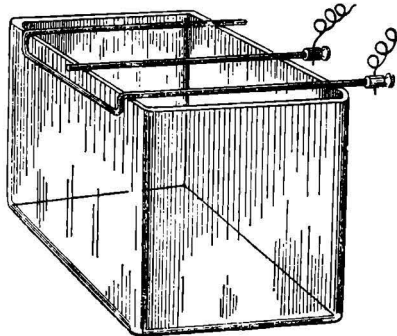


Рис. 20.

Эти последние подвешиваются на медных проволочках к медным перекладинам, сделанным, например, из достаточно толстой проволоки и положенным на

УДУНТ  
(ИПБТ)

края ванны сверху в поперечном направлении. Те же проволочки служат для подводки отрицательного тока к катодам. Соединение тонких проводов между собою лучше всего производить с помощью клемм (см. рис. № 21).

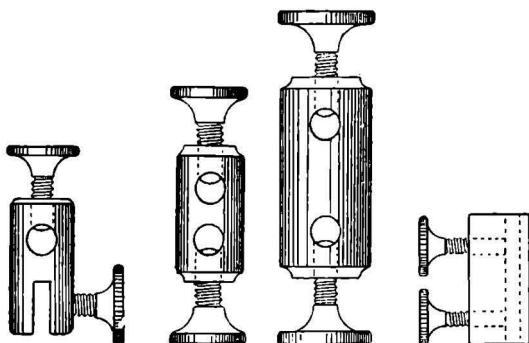


Рис. 21

Способ подвешивания предметов может быть весьма различен и иллюстрируется рис. № 22.

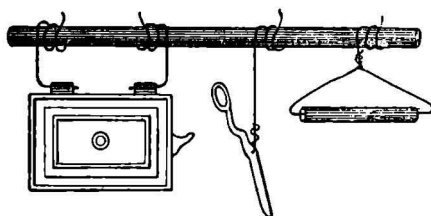


Рис. 22.

Мелкие предметы с отверстиями подвешиваются, на-  
низанные на проволочки.

Аноды представляют обычно пластинки или листы  
того металла, который предстоит осадить на катоде;  
при этом они должны быть достаточно химически чи-

РБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

стыми, т.е. содержать возможно меньше примесей. Подвешиваются они на медных крючках, приклепанных к ним, или на проволоке, к медным перекладкам, через которые подводится положительный ток. Необходимо тщательно избегать короткого замыкания токов, возникающего при соприкосновении проводников, либо электродов.

Аноды располагаются с обеих сторон от катода, а иногда и со всех четырех сторон, в тех случаях, когда покрываемый предмет обладает значительным объемом или резкими контурами.

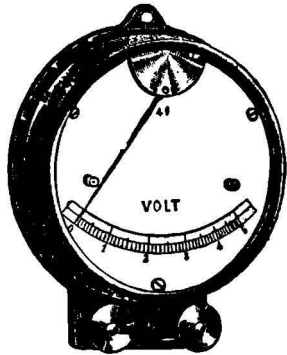


Рис. 23.

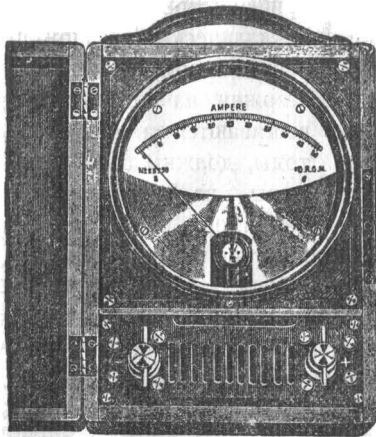


Рис. 24

керамиковые (фаязовые) или железные, покрытые эмалью изнутри. Можно их делать также из карболита

При этом аноды соединяются параллельно с помощью проводов.

Вообще говоря, правильное и равномерное расположение анодов вокруг катодов совершенно необходимо для получения ровных и доброкачественных осадков.

В случае технических установок ванны обычно делаются из дерева (сосны) или бетона, и бывают также

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Деревянные ванны прокладываются с внутренней стороны свинцовыми листами, аккуратно спаянными между собою, и лишь в крайнем случае покрываются асфальтом и смолой. Свинец, однако, непригоден для некоторых ванн, например, содержащих олово, медь, серебро и золото, так как эти металлы легко вытесняются свинцом, переходящим в раствор и загрязняющим ванну.

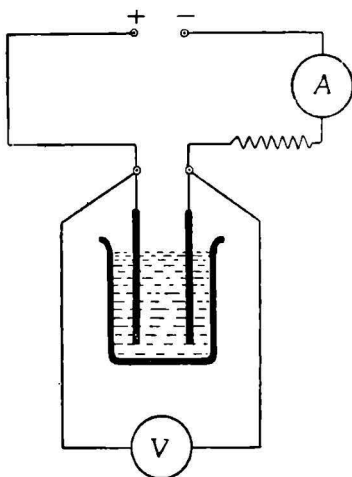


Рис. 25.

Подводка тока совершается в общем таким же образом, как описано. При этом только необходимо размеры частей подводящих ток выбрать такими, чтобы они не нагревались. Кроме того, при употреблении ванн металлических и выложенных свинцом, приводящие стержни, на которых подвешиваются аноды и катоды, должны быть положены на изолирующие, например, деревянные,

фарфоровые или эбонитовые подставки, поставленные в свою очередь на бортах ванны. Реостаты для регулирования тока, вольтметры и амперметры располагаются часто на одном распределительном щите, к которому подводится ток от генератора (источника тока) и откуда направляется в ванну, пройдя через реостаты и амперметр А (см. также рис. 23 вольтметра и амперметра рис. 24). Вольтметр V включается на электроды ванны, т.-е. одна его клемма соединяется с анодом, а другая с катодом.

НЕ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Схема включений для простейших установок представлена на рис. 25.

Все эти принадлежности можно разместить так, как, например, показано на рис. № 26.

Если требуется нагревание ванны, то в тех случаях когда она не может подогреваться лабораторным путем на горелке, нагревание электролита производят при помощи водяного пара, пропускаемого через медные луженые, железные или стеклянные змеевики, опущенные в ванну. Выбор их материала зависит от характера раствора.

## ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

### Осаждение различных металлов.

#### § 18. Никкелирование.

Никкелирование является излюбленным видом гальваностегии, так как электролитический никкель придает предметам блестящую, красивую поверхность и предохраняет их от ржавления. Никкелированию с успехом поддаются медь и ее сплавы (латунь, бронза), железо и цинк.

Осадок никкеля можно получать из электролитов различного состава, но все они характеризуются общим признаком—кислой реакцией.

Содержание кислоты или, вернее, свободных ионов водорода должно быть, однако, не слишком большим, так как в последнем случае на катоде начинается слишком обильное выделение водорода, на что совершенно непроизводительно затрачивается более или менее значительная часть электрической энергии. Кроме того, водород, задерживаясь на катоде между кристалликами осевшего никкеля, делает осадок непрочным и отслаивающимся.

НВ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Наоборот, недостаток кислоты, нейтральная и щелочная реакция делает осадок темным, матовым и также непрочным; причиной этому служит выделение части никкеля не в виде металла, но в виде окислов.

По мере работы ванны становятся все кислее и кислее; чтобы бороться с этим явлением, излишек кисло-

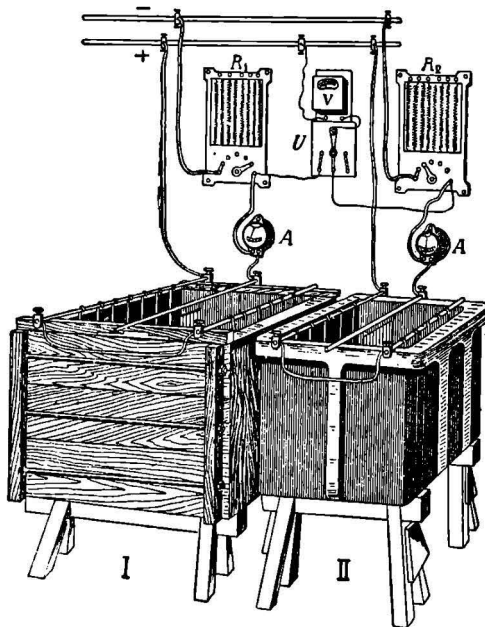


Рис. 26.

ты нейтрализуют до желаемой слабой кислотности углекислым никкелем или, в крайнем случае, содою.

На условиях работы с никкелем отразилось то обстоятельство, что на анодах и катодах имеет место перенапряжение как для  $Ni$ , так и для газов.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Наиболее употребительными являются следующие рецепты:

а) Двойная соль сернокислого никкеля и аммония 75 г, 1 л воды. Плотность тока 0,3 амп. на кв. дм.

Напряжение при расстоянии между электродами в 15 см—3,5 вольт. Толщина слоя, осажденного в течение часа,—0,0034 мм.

Соль для этой ванны обычно продается в уже готовом виде. Сверх указанных количеств электролита полезно прибавить еще грамм 10 сернокислого аммония. Кислая реакция зависит от присутствия последней соли. Этот рецепт имеет наиболее широкое применение. Получаемые осадки очень тверды и легко полируются.

б) Сернокислый никкель—50 г, хлористый аммоний (нашатырь)—25 г, вода—1 л.

Напряжение при 15 см расстоян. между электродами—2,3 в. Плотность тока 0,5 амп. на кв. дм.

В качестве анодов лучше употреблять литые листы.

Толщина осадка в течение часа 0,0059 мм.

В этой ванне можно никкелировать также и цинковые предметы при условии плотности тока в 1 амп. на кв. дм и напряжение при 15 см—3,6 вольт.

Для цинковых предметов лучше применять на аноде прокатанные листы. Сернокислый никкель—40 г, лимоннокислый никкель—35 г, вода—1 л. Напряжение, при 15 см между электродами—3,6 вольт, плотность тока—0,27 амп. на кв. дм.

Толщина осадка за час 0,00301 мм.

В качестве анодов—прокатанные листы.

Эта ванна позволяет получать более толстые осадки не отслаивающиеся, что иногда бывает при применении вышеописанных ванн для получения толстых слоев никкеля.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

с) Двойная соль сернокислого никкеля и аммония 55 г, борная кислота 40 г, вода—1 л.

Напряжение, при 15 см между электродами—3,6 вольт. Плотность тока 0,52 амп. на кв. дм. Аноды—литые.

Толщина осадка в час 0,00345 мм.

В этой ванне получают весьма светлые и блестящие осадки, но более легко отслаивающиеся и не сажающиеся столь прочно при отложениях более значительной толщины.

д) Двойная сернокислая соль никкеля и аммония—49 г, борная кислота 20 г, хлористый аммоний 15 г, вода—1 л.

Аноды — литые.

Эта ванна особенно подходит для никкелирования оловянных и свинцовых предметов.

Кроме того, существует еще бесчисленное множество различных рецептов и готовых наборов солей, продающихся за границей под условными названиями.

Никкелирование обычно ведется при комнатной температуре. Никкелируемые предметы до окончания работы не следует вынимать из ванны, иначе при дальнейшем никкелировании уже не получается прочных слоев.

В случае неудачных осадков, их нужно совершенно счистить прежде, чем приниматься вновь за никкелирование тех же предметов. Никкель лучше всего садится на медных и латунных предметах, поэтому, в случае если тот или иной вид железа или другой металл, например свинец и цинк никкелируется труднее, то делу можно помочь, покрыв предметы предварительно электролитической медью или латунию.

Никкелевые осадки после ванны промываются водою, тотчас же просушиваются, а затем обычно полируются. Температура ванн может быть комнатная, но повышение ее до 50—60° улучшает результаты.

НВ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

## § 19. Цинкование.

При цинковании редко преследуется цель придания красивого вида поверхности металла, но главным образом имеется в виду защита от ржавления (коррозии) металлов и особенно различных сортов железа. Это последнее назначение цинк выполняет блестяще, так как довольно хорошо противостоит действию атмосферы и природных вод, а потому применяется очень широко для цинкования кровельного железа, проволоки, частей подводных сооружений, железных свай и т. д. В Европе и С. Америке электролитический способ вытесняет более старый способ цинкования путем погружения в расплавленный цинк, обладая по сравнению с этим методом значительными преимуществами.

Горячий способ требует устройства стальных ванн для жидкого цинка, который значительно растворяет железо ванны, а также и цинкуемые предметы, загрязняясь полученным сплавом; по мере накопления последнего он становится все менее и менее пригодным для работы. Слои цинка, затвердевшего на предметах, весьма неравномерны: местами слишком толсты, а в отдельных участках слишком тонки и даже могут совсем отсутствовать в некоторых точках. Кроме того, цинк, нанесенный горячим способом, менее пластичен, чем электролитический, и легче соскакивает при сгибании, ударах и различной механической обработке предметов. Горячий способ несомненно выгоднее лишь для цинкования ведер, бидонов и другой посуды, так как одновременно с этим происходит заправка швов, и, таким образом, предметы получают сразу готовыми к употреблению. Поэтому становится понятным, что в С.-Американских Соединенных Штатах еще до войны ежегодно электролизом осаждалось около 60000 тонн цинка, покрывавшего площадь в 70 кв. миль

Для предохранения железа достаточно 100—200 г цинка на 1 кв. м. К этому следует добавить, что когда со временем цинк сходит с тех или иных пунктов поверхности железа, то последнее все же не ржавеет на обнаженных местах по следующей причине. Два соседних участка железа и цинка, погруженные в речную или морскую воду или просто увлажненные тем или иным образом, представляют накоротко замкнутый гальванический элемент, в котором растворимым отрицательным электродом является цинк, положительным электродом служит железо, на котором выделяется водород, конечно, в весьма малых количествах. Цинк, следовательно, окисляется (ржавеет) и растворяется, железо же остается обычно сохранным.

При цинковании, еще более, чем при никкелировании, необходимо тщательно следить за правильным действием ванны и в особенности обращать внимание на чистоту анодов и реактивов, а также на кислотность, которая не должна слишком возрастать, но и не должна слишком понижаться: нейтральная и особенно щелочная реакция недопустимы при пользовании обычными рецептами.

Состав электролита может быть различным, при чем самыми употребительными рецептами являются следующие.

а) 200 г сернокислого цинка, 40 г глауберовой соли, 10 г хлористого цинка, 5 г борной кислоты, 1 л воды. Плотность тока  $d = 0,55 — 1,9$  ам. на 1 кв. дм, а напряжение около 1,1—3,7 в. при 18°; ( $d = 0,7 — 2,75$  ам. и напряж. 0,9—3,5 в. при 45°).

Этот рецепт, старый и давно испытанный, дает светло-серые вполне удовлетворительные и довольно толстые осадки цинка—до 0,05 мм, пригодные для цинкования обычных предметов, например, труб и листового железа. Цинковые аноды при этом легко растворяются, но на катоде всегда происходит некоторое выделение водорода,

НЕ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

благодаря чему кислотность убывает. Чтобы бороться с этим злом подливают понемногу раствор серной кислоты, например, до слабого посинения бумажки конго. Для уменьшения сопротивления можно ванну подогреть до  $40^{\circ}$ — $45^{\circ}$ , если она уже сама по себе не нагревается электрическим током.

б) 400 г хлористого цинка, 300 г хлористого аммония, 250 г кристаллического лимоннокислого натрия, 1 л воды (Лангбейн).

Напряжение 0,8—3,4 вольт, плотн. тока  $d=0,7$ —3,0 амп. на кв. *дм.* при  $18^{\circ}$ ; напряжение 0,8—3,2 в.,  $d$ —1,0—4,3 амп. на кв. *дм.* при  $40^{\circ}$ .

с) 10 г хлористого цинка, 10 куб. *см* пиридина, соляная кислота до явно кислой реакции; все разбавляется водою до литра. Плотность  $d=0,2$  амп. на кв. *дм.* (Гольдберг).

д) 100 г сернокислого цинка или 60 г хлористого цинка, 3,5 г хлористого алюминия или 2 г сернокислого алюминия, 50 г виноградного или крахмального сахара, 1 л воды (Казеловский).

Условия тока следует выбрать применительно к предметам и вышеприведенным данным.

Более блестящие ровные и прочные поверхности получаются с прибавлением в ванны так называемых коллоидных веществ, типа клея, камедей; некоторые из них сильно увеличивают также пластичность цинка и его способность заполнять все впадины и углубления предмета, но работа с такими ваннами требует еще больше внимания; при приготовлении их решающее значение имеют весовые соотношения между прибавленным коллоидом и электролитом.

Для цинкования предметов с выдающимися контурами, например, топоров, лопат и т. д., требуется, чтобы аноды окружали катод со всех сторон, в некоторых случаях подражая ему своей формой.

При цинковании труб изнутри необходимо внутри же их пропустить цинковые стержни, полосы или проволоку в качестве анодов, изолировав их от цинкуемых предметов деревянными или другими дощечками в нескольких местах так, чтобы аноды не провисали.

Проволока может цинковаться, будучи подвешена в мотках, но в более значительных производствах она перематывается с одной катушки на другую, переходя при этом через ванну, где она служит катодом, а потому цинкуется. Обычно получаемая толщина цинкового слоя 0,025—0,050 мм.

После цинкования предметы следует тотчас же промыть водою, а затем просушить либо у горячей печки, либо высоко над пламенем газовой горелки, а лучше всего в сушильном шкафу при 100—125°

В заключение следует отметить, что выделение цинка из кислого раствора оказалось возможным только потому, что конкурирующее с ним выделение водорода сильно подавлено явлением перенапряжения.

## § 20. Меднение.

Меднение редко применяется для окончательной отделки металлических предметов и имеет лишь вспомогательное значение, как способ подготовки поверхностей для дальнейшего покрытия никкелем. То же самое можно сказать и о покрытии латуню.

Для меднения обычно применяются рецепты, содержащие очень ядовитый цианистый калий, а потому требующие большой осторожности в обращении. Все они дают приблизительно одни и те же результаты, а потому будут приведены в качестве примера самые простые из них

1. *a*—сода кристаллическая—20 г, *b*—кислый сернисто-кислый натрий ( $NaHSO_3$ )—20 г, *c*—уксуснокислая медь—20 г, *d*—цианистый калий—20 г, вода—1 л.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Напряжение 2,6—3,1 вольт, плотность тока 0,3 амп. на кв. *дм.*

При непосредственном действии цианистого калия на уксуснокислую окисную медь образуется цианистая закись меди, а газообразный ядовитый циан (вернее дициан) улетучивается и может быть весьма опасен для работающих. Во избежание этого прибавляют восстановитель  $NaHSO_3$ , превращающий медь в закисную форму и устраняющий выделение циана.

Ванна готовится следующим образом: вещество *a* растворяется в 200 куб. *см* воды градусах при 50° и к этому раствору прибавляют *b* также растворенный в 200 куб. *см* воды. После прекращения выделения  $CO_2$  прибавляют еще *d*, растворенный в 200 куб. *см* воды, а затем уже все это смешивают с *c* растворенным в 400 куб. *см* воды. После этого раствор нужно немного покипятить под вытяжным шкафом или при открытых окнах.

2. *a*—20 г кристал. соды, *b*—8 г  $NaHSO_3$ , *c*—12 г нашатырного спирта (10°/о), *d*—20 г крист. уксуснокислой меди, *e*—28 г цианистого калия, 1 л воды.

Температура ванны 50°, напряжение около 2 в. при той же плотности тока.

*a*, *b* и *c* растворяются в 400 куб. *см* воды, затем к этому раствору прибавляют *e*, растворенный в 400 куб. *см* воды, и ко всему получившемуся раствору прибавляют *d*, растворенный в 400 куб. *см* воды (Розелэр).

Для лабораторных целей очень хорош раствор Эттеля, дающий красивые, прочные, матовые осадки.

3. Сернокислая медь 150 г, крепкая серная кислота 50 г, винный спирт (95°)—50 г, вода 1—л. Плотность тока от 2—0,2 амп. на кв. *дм.* Температура комнатная.

## § 21. Покрытие латунию.

Этот вид покрытия, требующий совместного осаждения цинка и меди, да еще в определенных процентных отношениях, требует сложного состава ванн и значительной опытности в работе.

К наиболее простым рецептам относятся следующие:

1. *a*—отфильтрованный осадок, полученный от смешения раствора 15 г сернокислой меди и 15 г сернокислого цинка в 200 куб. см воды с 40 г соды кристаллической, растворенной в воде; *b*—кислый сернистоокислый натрий ( $NaHSO_3$ ), *c*—сода кристаллическая—20 г, *d*—цианистый калий ( $KCN$ )—20 г, *e*—мышьяковистая кислота 0,2 г, вода—1 л.

Плотность тока около 0,3 амп. на кв. дм.

Сперва смешивают растворы *b* и *c*, при чем каждое вещество должно быть растворено в 200 куб. см воды. Затем прибавляют *d* в 600 куб. см воды, и в весь раствор вводят осадок *a* (Розелэр) и *e*.

2. *a*—сернистоокислый натрий ( $Na_2SO_3$ ) 28 г, *b*—чистая уксуснокислая медь 14 г, *c*—хлористый цинк сплавленный—14 г, *d*—аммиачный газ 16 г, растворенный в воде (нашатырный спирт), *e*—цианистый калий 30 г вода—1 л.

Ванна предназначена для покрытия цинка.

Аноды следует применять латунные приблизительно этого состава, который следует получить на катоде.

## § 22. Серебрение.

Гальваническое серебрение является излюбленным методом для обработки самых разнообразных металлов. С его помощью легко получать как тонкие, так и толстые слои серебра. Серебро получается при этом обычно

УДУНТ  
(ИПБТ)

матовое и требует дальнейшей шлифовки и полировки для придания блеска поверхности. Работа протекает обычно без особых осложнений, и единственным недостатком способа является то, что необходимой составной частью раствора служит сильно ядовитый цианистый калий. Рецепты, не содержащие последнего, все еще недостаточно хороши.

По существу все описываемые ванны одного состава, который лишь слабо меняется в количественном отношении и по способу приготовления электролита. Наиболее удобно исходить из готового цианистого серебра  $AgCN$ , но обычно за отсутствием последнего его готовят сами работающие. Для получения  $AgCN$  на литр готового раствора берут раствор 39,35 г азотнокислого серебра  $AgNO_3$  в  $\frac{1}{2}$  литра воды и прибавляют к нему 15 г 100% цианистого калия  $KCN$  растворенного в  $\frac{1}{2}$  литра воды. Получается нерастворимый в воде осадок, которому следует дать остояться, а затем слить с него осторожно всю жидкость; на место последней нужно налить чистой воды, взболтать осадок, затем дать вновь отстояться и вновь осторожно слить жидкость. Этот прием следует повторить еще один раз, а затем на место воды прилить к осадку раствор 27 г цианистого калия в 300 куб. см воды. После того, как осадок растворится с образованием соединения  $KAg(CN)_2$ , остается только разбавить раствор до одного литра. Получение раствора нужно производить при слабом вечернем освещении или в сумерки и, лучше всего, при красном фотографическом фонаре, иначе происходит разложение  $AgCN$ , связанное с его потемнением.

Напряжение около 0,9 вольт, плотность тока—0,3 амп. на кв. дм.

Аноды—листы чистого серебра.

Температура комнатная, но не слишком низкая.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Согласно Пфангаузеру железные предметы можно также серебрить из раствора: азотнокислое серебро кристаллическое — 1 г, цианистый калий — 100 г, вода — 1 л.

Аноды употребляются стальные, напряжение 3—4 вольта, плотность тока 2 амп. на кв. дм.

По мере расходования серебра, которое не пополняется растворением анода, убыль возмещается понемногу небольшими порциями азотнокислого серебра.

Цианистый калий во время работы серебряных ванн постепенно превращается в другие вещества, отчасти благодаря окислению на аноде, отчасти под действием углекислоты воздуха. В связи с этим, осадки сначала приобретают несвойственный им синеватый оттенок, а затем становятся темными и рыхлыми. В этом случае следует либо прибавить некоторое количество цианистого калия, либо взять новый раствор, в случае если старый работал достаточно долго и слишком загрязнился продуктами изменения  $KCN$ .

Избыток последнего тоже вреден, делая осадок полосатым и пятнистым.

Однако, по таким признакам не всегда можно судить о причине порчи ванны и для этого лучше всего обратиться к химическому анализу. Ванны употребляются предпочтительно стеклянные или керамиковые (фаянсовые).

### § 23. Золочение.

Для золочения применяются следующие ванны:

1) Цианистый калий (100%) — 1 г, хлорное золото — 1,5 г, вода — 1 л.

Напряжение 1,8 вольт, плотность тока 0,1 вольт на кв. дм. Температура 50°. Аноды — золотые пластинки, поверхность которых равна 1/3 поверхности катодов.

Толщина осадка в час 0,00184 мм.

ИВ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Можно употреблять также аноды из ретортного угля или графита, но тогда напряжение нужно увеличить до 2,8 вольт. При пользовании такими анодами осаждаемое золото не восполняется на аноде, а потому нужно особенно тщательно следить за ванной и подновлять ее введением электролитов.

2) Для осаждения более тонких слоев на дешевом материале: фосфорно-кислый натрий— 30 г. цианистый калий (100%)—0,6 г, хлорное золото—0,9 г. Напряжение 2,6 вольт, плотность тока 0,1 амп. на кв. *дм.* Толщина осадка через один час 0,00174 *мм*, температура 50°. Аноды золотые.

Возможны аноды и угольные, но в таком случае напряжение—3,5 вольт. Кроме того, в этом случае следует периодически добавлять золота в раствор.

3) Безопасный неядовитый рецепт: желтая кровяная соль—15 г, углекислый натрий—15 г, хлорное золото 2,65 г.

Напряжение 2,1 вольт, плотность тока 0,1 амп. на кв. *дм.* Температура 15°—20°. Толщина слоя за час 0,00127 *мм.* Аноды—угольные, так как золотые все равно нерастворимы.

Рецепт применяется для золочения тех предметов, которые портятся цианистым калием.

Золотые осадки получаются желтого цвета и, обычно, более или менее блестящие, хотя их требуется все же полировать для придания наибольшего блеска.

Для придания красного оттенка прибавляют в раствор немного цианистой (10%) медной соли, а для зеленого оттенка серебряные соли, например, немного азотнокислое серебра.

В заключение следует отметить, что довольно высокие плотности тока, применяемые при осаждении серебра и золота, а также значительные величины напряжения

УДУНТ  
(ИПБТ)

объясняются явлениями перенапряжения в цианистых ваннах.

## § 24. Покрытие оловом, кадмием, железом и хромом.

Применение этих металлов в гальваностегии еще очень ограничено, но уже имеются признаки того, что осаждение олова, электролитическое лужение, должно получить значительное применение.

Осаждение кадмия рекомендуется как особенно сильное средство против ржавления железа, но соли кадмия дороги и мало доступны у нас в СССР.

Электролитический метод осаждения железа представляет большой интерес потому, что дает хороший, прочный и трудно ржавеющий осадок.

Электролитический хром отличается прочностью и сильным защитным действием против ржавления, однако, до настоящего времени еще не найдено вполне хорошего состава электролитов для хромовой ванны.

В виду всего сказанного я лишь бегло укажу важнейшие рецепты для получения соответствующих осадков.

### 1) Для олова.

Пирофосфорнокислый натрий 50 г, хлористое олово ( $SnCl_2$ ) сплавленное — 16 г, хлористое олово ( $SnCl_2$ ) кристаллическое — 4 г, вода — 1 л; полезно прибавить винной кислоты 5—6 г.

Напряжение—2 вольта, плотность тока 0,2 амп. на кв. дм, толщина же осадка в час 0,00591 мм. Аноды лучше выбирать литые. Осадок получается матовый, хорошо шлифующийся.

Аноды легко обволакиваются различными побочными продуктами реакции, благодаря чему увеличивается сопротивление ванны, т.е. сила тока падает при неизменном напряжении, иначе говоря аноды пассивируются.

УДУНТ  
(ИПБТ)

Эта пассивность в значительной мере устраняется, если почистить поверхность анода ножом или скребком.

2) Для кадмия.

Из 32 г хлористого кадмия ( $CdCl_2$ ) получается углекислый кадмий прибавлением раствора соды. Влажный осадок растворяется в растворе 50 г  $KCN$  в литре воды. Температура электролиза 40—50°, плотность тока 0,5—1 амп. на кв. *дм.*

3) Для железа.

Сернокислое железо — 100 г, сернокислый магний — 100 г, вода — 1 л. Аноды — чистое железо. По мере электролиза на аноде образуется кислота, благодаря замедленному растворению железа, которую следует понемногу нейтрализовать углекислым магнием или двууглекислой содой.

Плотность тока 0,2—0,25 амп. на кв. *дм.*

Вместо сернокислого магния можно употреблять целиком или частично эквивалентный раствор сернокислого аммония  $(NH_4)_2SO_4$ . Температура возможна комнатная.

4) Для хрома.

Сернокислый хром  $Cr_2(SO_4)_3$  — 120 г.

Хромовая кислота  $H_2CrO_4$  — 110 г.

Окись хрома — 130 г, воды — 1 л.

Плотность тока 2—5 амп. на кв. *дм.* Напряжение около 5—6 вольт. Комнатная температура. Аноды из платины или графита.

Существуют указания на возможность осаждения хрома из крепких растворов хромовой кислоты при больших плотностях тока.

Кроме того, можно электролизом осаждать свинец, сурьму, кобальт (аналогично никкелю), висмут, мышьяк, платину и палладий, но все эти осаждения пока не имеют большого значения, а потому не рассматриваются в данном кратком руководстве.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

## ГЛАВА ПЯТАЯ.

### Гальванопластика.

#### § 25. Общая характеристика.

Представим себе, что при осаждении меди на катоде мы получим гальванический слой металла плотный и толстый, но легко снимающийся с катода сплошной пластинкой.

Если катод при этом будет иметь на поверхности рельефные изображения, то они все отпечатаются на гальваническом слое, но, конечно, в обращенном виде: против тех мест, где на катоде были выдающиеся части, гальванический слой будет покрыт впадинами соответствующей глубины и, наоборот, углублениям на катоде будут отвечать рельефные участки гальванического слоя: словом, мы получаем обратное, негативное изображение поверхности катода. Такие опыты действительно были осуществлены русским ученым *Якоби* и положили начало гальванопластике или искусству получать рельефные изображения гальваническим путем. Если, наоборот, взять негативное изображение рельефа катода и осадить уже на нем толстый, но легко отдирающийся слой меди, то мы получим прямое, позитивное изображение первоначально взятого катода. Таким образом, все дело заключается в том, чтобы так или иначе получить негативное изображение предмета, который нужно скопировать, например, медаль, клише и т. д., т.-е. приготовить его форму, а затем заполнить ее углубления электролитической медью, сделав полученный осадок столь толстым, сколько это нужно. Такие формы получают металлические, например, путем электролиза или из металлических легко плавких сплавов, или из иных материалов, поверхность которых делается электропроводной искусственно

НВ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

На полученных формах затем электролитически осаждает ся медь, дающая медную пластинку с прямым позитивным изображением.

В этом деле серьезным вопросом является получение негативной формы, так как это должно быть выполнено без вреда для копируемых предметов. В качестве таковых фигурируют старинные медали, археологические ценности, клише, части растений и т. д.

### § 26. Формы.

Металлические формы делаются из сплава Вуда, состоящего из 50% висмута, 26,65% свинца, 13,35% олова, 10% кадмия (температура плавления + 68°).

Применяется также сплав Розе: 50% висмута, 25% олова, 25% свинца (темп. плавл. 93, 75°), а также другие сплавы.

*Гуттаперчевые формы* делаются из очищенной гуттаперчи, которую размягчают в горячей воде, раскатывают, натирают ее поверхность чистым графитом и в размягченном виде наклепляют на копируемый предмет, тоже покрытый слоем графита. Когда форма застынет, то ее легко снять. Копируемые предметы, например, медали можно облепить гуттаперчею с обеих сторон, а потом разрезать застывшую форму по ободку медали. К гуттаперче (100 частям) полезно прибавить 5 частей графита, 2 части свиного сала и 1,5 ч. смолы. Графит прибавляется для того, чтобы сделать форму электропроводной.

*Восковые формы* делаются из 24 частей воска, с прибавлением 8 частей асфальта, 8—12 частей стеариновой кислоты, 6 частей сала, 1 части графита.

Копируемые предметы натираются графитом, окружаются ободком из картона, в который наливается распла-

вленная масса. По застывании форма еще покрывается графитом.

*Гипсовые формы* употребляются для копирования предметов, которым опасно нагревание. Предметы, как обычно, натираются графитом, вокруг их делается ободок из картона, внутрь которого наливается гипсовая масса из тончайшего материала, при чем гипс просто замешивается с небольшим количеством воды. Непосредственно на предмет следует наливать более жидкую массу, а сверху положить более густую. Снимать форму нужно, когда гипс вполне застынет.

Чтобы предохранить формы от растворения при дальнейшей работе, их пропитывают олифой со стеариновой кислотой или вышеописанной восковой смесью в расплавленном виде. Но и без этих предосторожностей они могут применяться некоторое время.

*Желатиновые формы* применяются для копирования самых нежных предметов.

Недостатком желатины служит то, что она, пребывая в водных растворах, сначала набухает, а затем растворяется.

Чтобы предохранить ее от этого, принимают следующие меры: 500 г желатины заставляют набухать в литре холодной воды, а затем при нагревании растворяют, незадолго до наливания раствора на предмет покрытый графитом, к раствору прибавляют 125 г сахару и 12,5 г танина, растворенного в минимальном количестве воды.

Полезно прибавить к желатине 12,5 г двуххромовкислого калия или немного формалина.

Такую массу наливают на предметы и дают застыть. Эти формы очень непрочны и требуют самого осторожного обращения.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

### § 27. Покрытие форм металлом.

Полученные формы покрываются сплошь слоем графита, обматываются проволочками, лучше всего платиновыми, для того, чтобы соединить между собою все участки формы, и применяются в качестве катода. Форму можно подвесить или просто поставить на дно ванны. Графит должен быть очищен от всех примесей. Если он загрязнен глиною, то его нужно обработать крепкою серной кислотой, дать отстояться, слить кислоту, взболтать с водою, дать отстояться и слить воду, взболтать и кипятить с раствором едкого натра, слить щелочь и хорошенько промыть несколькими порциями воды, давая отстаиваться после каждого промывания.

Чистый мелко раздробленный графитовый порошок взболтать с небольшим количеством воды, нанести смесь на форму кисточкой и дать присохнуть.

Для увеличения электропроводности графита можно перемешать его с серебряным порошком. Для этого взбалтывают графит с раствором азотнокислого серебра, прибавляют к нему нашатырного спирта и формалина.

Серебро будет в осадке вместе с графитом. Жидкость после отстаивания сливают, а порошок промывают водою и т. д.

Медный осадок желаемой толщины получают из следующего раствора: 340 г серноокислой меди, 2 г серной кислоты, 1 л воды. Температура 26—28°. Плотность тока 6—8 амп. на кв. *дм.*

В тех случаях, когда приходится заполнять большие углубления, применяется рецепт:

260 г серноокислой меди, 8 г серной кислоты, 1 л воды. Температура 24° (не менее). Плотность тока 5 амп. на кв. *дм.*

Для целей гальванопластики можно применять также железные, никелевые и серебряные осадки, пользуясь вышеописанными рецептами.

## ОГЛАВЛЕНИЕ.

	<i>Стр.</i>
Предисловие редактора	3
Предисловие автора	5

### ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

#### Теоретическое введение

§ 1. Общие соображения	7
§ 2. Электропроводность растворов	9
§ 3. Законы Фарадея	11
§ 4. Электрические свойства металлов и учение о гальванических элементах	13
§ 5. Теория гальванических элементов	14
§ 6. Ряд напряжения	25
§ 7. Электролиз	26
§ 8. Осаждение в присутствии нескольких катионов	28
§ 9. Явления на анодах .	29
§ 10. Зависимость свойств осадка от условий электролиза	30

### ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

#### Практическое выполнение работ по гальваностегии и гальванопластике.

##### Глава I. Источники электрического тока.

§ 11. Гальванические элементы	35
§ 12. Аккумуляторы	44
§ 13. Выпрямители	46
§ 14. Динамо-машины	48

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

<b>Глава II. Подготовка предметов для покрытия металлами.</b>	
§ 15. Очистка поверхности	50
§ 16. Травление	52
<b>Глава III. Устройство гальванических ванн.</b>	
§ 17. Snаряжение и схема включений	55
<b>Глава IV. Oсаждение различных металлов.</b>	
§ 18. Никкелирование	59
§ 19. Цинкование	63
§ 20. Меднение	66
§ 21. Покрытие латунью	68
§ 22. Серебрение	—
§ 23. Золочение	70
§ 24. Покрытие оловом и проч.	72
<b>Глава V. Гальванопластика.</b>	
§ 25. Общая характеристика	74
§ 26. Формы	75
§ 27. Покрытие форм металлом	77

---

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

КОП.

300

Сканувала Верещак Т.Б.

НБ  
УДУНТ  
(СПБТ)