

УДК 621.357:669.248(09)

История никелирования (начало 1870-х гг. — 1920-е гг.)

Будрейко Е.Н.

Институт истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН,
125315, Москва, ул. Балтийская, д.14

Ключевые слова: гальванотехника, гальваностегия, электротехника, электрохимическое осаждение металлов, никелирование.

Проанализирована история разработки промышленного процесса никелирования с точки зрения потребовавших решения принципиально новых исследовательских и технологических задач и социально-экономических факторов, обусловивших начало широкого применения покрытий никелем.

History of Nickel Electroplating (1870-1920)

Ekaterina N. Budreyko

Institute for the History of Science and Technology of RAS; 125315, Moscow, Baltiyskaya, 14

Keywords: electroplating, electrical engineering, electrochemical deposition of metals, nickel plating.

First nickel plating bath based on the double salt - nickel-ammonium sulfate was developed and used in industry in 1860ies by I. Adams (USA). One of problems to be solved at that time – a negative effect of impurities in plating solutions, which were represented by metal ions capable to be deposited prior to Ni because of their more positive reduction potential. Since 1880 another problem of anodes passivity was solved by using higher anode-to-cathode surface-ratio or a combination with chloride ions to the plating solution. Next important step in the development of nickel plating was done in 1915-1916, when Prof. Watts proposed a new composition of nickel plating bath based on nickel sulfate.

Становление гальванотехники как крупномасштабного производства в период 1870–1920-х гг. непосредственно связано с разработкой и внедрением промышленного процесса никелирования.

Исследования, посвященные возможности применения процесса электрохимического никелирования для практических целей, впервые появились на рубеже 1860–1870-х гг., а уже с начала 1880-х гг. никелевые покрытия получили наибольшее распространение среди гальванических покрытий [1].

По-видимому, впервые о попытке разработки процесса никелирования было упомянуто в 1841 г. в Донесении Ж. Дюма при описании работ одного из трех исследователей, отмеченных Французской Академией наук как изобретателей гальванотехники, – А. де Рюольса [2]. В Донесении не содержалось конкретных сведений об условиях проведения процесса и качестве полученных покрытий, и лишь из более поздних источников стало известно [3], что получить хорошо сцепленный с основой плотный слой никеля Рюольсу не удалось. В 1843 г. эту задачу решил профессор Беттгер из Франкфурта на Майне [1], использовавший раствор никель-аммонийсульфата кристаллогидрата ($\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В течение 1840-х гг. его опыты повторили некоторые другие экспериментаторы, которые дали высокую оценку достоинствам никелевых покрытий: цвету, прочности, способности выдерживать полировку. Но в целом никелирование не вызвало заметного интереса, поскольку в нем не видели практического значения.

В течение первой половины XIX в. никель был редким и дорогим металлом, использование которого ограничивалось, в основном, ювелирным делом. Экономическая ситуация изменилась только во второй половине столетия, когда крупные залежи никелевых руд были обнаружены в Новой Каледонии и Канаде. Это стало важным стимулом развития никелевой промышленности, и мировое производство его поднялось с 600 т в 1875 г. до 47 тыс. т в 1917 г. [1, 4]. С 1870-х гг. никель стал довольно доступен, и ученые начали специально изыскивать области его практического использования. Одной из них явилась металлургия, где его применили в качестве добавки к некоторым видам сталей, другой – гальванотехника [5].

Не в меньшей степени подъем исследований по никелированию был обусловлен началом использования в гальванотехнике динамомашин. Если для золочения, серебрения и меднения применение более мощных и надежных, чем химические элементы, источников тока было связано, в основном, с экономическими выгодами и повышением технологичности процессов, то особенности никелирования – более высокая плотность тока,

при которой происходит выделение металла; повышенная чувствительность к поддержанию определенного режима электролиза – ставили его изучение и внедрение в непосредственную зависимость от развития электротехники.

Последний фактор имел решающее значение и для становления гидроэлектрометаллургии, которое также способствовало внедрению в промышленность процесса никелирования: именно распространение электрохимического способа выделения металлов из руд позволило наладить получение никеля высокой чистоты, пригодного для использования в виде анодов. Важную роль сыграл и субъективный фактор: исследования по электроосаждению никеля для нужд гальванотехники и гидроэлектрометаллургии в последней трети XIX в. проводились во многом параллельно, а иногда – одними и теми же людьми. Примером могут служить работы В. Пфанхаузера-ст. Это способствовало быстрому развитию как той, так и другой области.

Первым промышленным электролитом никелирования был раствор двойной соли никеля – никель-аммонийсульфата кристаллогидрата. Он был предложен А. Беккерелем [1], но разработан и внедрен в промышленность, главным образом, трудами И. Адамса (США) [6, 7], В. Пфанхаузера-ст. и Ф. Ферстера (Германия) [8].

Систематическое изучение процесса никелирования было начато исследователем-любителем И. Адамсом во второй половине 1860-х гг. Первоначально он пошел по пути, в какой-то мере уже ставшим традиционным для подобных работ: взяв за основу ранее рекомендованный раствор, попытался подобрать условия электролиза, при которых получались бы плотные, хорошо сцепленные с основой покрытия. Однако этот подход не увенчался успехом, и Адамсу пришлось тщательно проанализировать всю информацию о процессе электроосаждения никеля, имевшуюся в литературе. По собственной оценке исследователя, она была очень скудной, поэтому он был вынужден заново устанавливать факторы, которые могли бы влиять на качество покрытия.

С помощью трудоемкого эмпирического исследования Адамс выделил следующие параметры: кислотность электролита, его состав и их изменение в процессе электролиза, а также примеси, содержащиеся в никелевых анодах и растворах для приготовления ванн. Таким образом, он внес важное дополнение в методику изучения процессов нанесения покрытий, добавив вышеперечисленные факторы к исследовавшимся обычно влиянию на качество покрытия концентрации металла в электролите, температуры, напряжения или силы тока на ванне.

Адамс установил, что присутствие в растворе «...любой свободной кислоты приводило к выделению водорода, снижая количество металла на катоде, и что присутствие свободного аммония, или, говоря точнее, щелочность раствора, вело к ухудшению или прекращению растворения анода» [1, с. 600]. Далее он обнаружил, что в электролитах не должны содержаться «соли щелочных и щелочноземельных металлов, так как иначе у катода будут накапливаться, повреждая осадок, продукты разложения этих солей» [1, с. 601]. В результате исследования влияния примесей, которые содержались в поставлявшихся промышленностью литых никелевых анодах: углерода, кремния, цинка, меди, железа, мышьяка, – он сделал заключение о том, что «...добавление к анодам определенных количеств железа стало бы... препятствовать осаждению меди и мышьяка» [1, с. 602].

Рассматривая с современных позиций выводы Адамса, можно сформулировать ряд научных проблем, которые впервые встали перед гальванотехниками при разработке промышленного процесса никелирования:

- разработка способов поддержания постоянной кислотности раствора в процессе электролиза;
- нахождение методов буферирования прикатодного слоя;
- разработка способов нивелирования влияния на качество осадка примесей, в том числе примесей электроположительных металлов.

Как следует из описания Адамса, при изучении никелирования исследователи впервые столкнулись с вредным влиянием, оказываемым на качество осадка электроположительными металлами-примесями – медью, мышьяком, сурьмой и др. [1, 6].

Лишь позже было разработано представление о механизме действия электроположительных металлов, согласно которому их ионы разряжаются при менее отрицательных потенциалах, чем ионы основного металла. При этом, поскольку концентрация их мала, разряд происходит на предельном токе, когда, как правило, на катоде образуются губчатые осадки [10, с. 31]. Таким образом, структура осадка металла-примеси как бы предопределяет структуру основного покрытия.

Исторически изучение механизма влияния электроположительных металлов-примесей на качество покрытия можно разделить на несколько этапов. На первом из них единственным теоретическим указанием являлся ряд напряжений Вольта, с помощью которого можно было предсказать, какой из двух металлов в гальванической паре будет выступать в качестве катода, а какой – в качестве анода, а также предвидеть возмож-

ную очередность осаждения на катоде некоторых из присутствующих в растворе металлов-примесей. Однако ряд Вольта, установленный с помощью чисто качественных опытов, был неполным и неточным и мог служить лишь очень приблизительным ориентиром. Поэтому поведение металлов-примесей в реальных условиях электролиза можно было определить только экспериментально.

Второй этап в изучении вопроса был связан, в первую очередь, с появлением в 1889 г. теории Нернста (Цит. по [11]). На основании последней с привлечением новых экспериментальных методов изучения свойств растворов электролитов была составлена таблица стандартных электродных потенциалов. По существу ряд напряжений являлся как бы ее частью. Однако, поскольку точное установление стандартного электродного потенциала представляло собой большую экспериментальную сложность, значения их уточняли еще длительное время. Так, еще в конце 1930-х гг. значения ЕО целого ряда металлов, использовавшихся в гальванотехнике, отличались от современных [12, 13].

Третий этап изучения механизма действия примесей электроположительных металлов был связан с дальнейшей разработкой теории электродных процессов, а также с введением метода их изучения с помощью поляризационных кривых, когда по характеру зависимости тока от потенциала появилась возможность предсказывать области потенциалов и условия электролиза, в которых менее всего сказывается влияние побочных процессов а, следовательно, достигается максимально возможный выход по току основного металла и получают покрытия высокого качества.

На четвертом этапе, начавшемся с конца 1920-х – начала 1930-х гг., когда были сформулированы основные положения теории электроосаждения сплавов, эти представления стали привлекать для объяснения поведения металлов примесей при электролизе [14, 15].

Как же поставленные проблемы были решены И. Адамсом? В патенте, полученном 3 августа 1869 г., он предложил промышленный электролит никелирования на основе никель-аммонийсульфата кристаллогидрата ($CNi \sim 11,3-15$ г/л, реакция раствора нейтральная) и сформулировал главные условия, соблюдение которых, по его мнению, обеспечивало возможность получения покрытий необходимого качества:

- не слишком высокая плотность тока;
- предохранение раствора от попадания в него K , Na , Al , HNO_3 или любого другого кислотного или щелочного агента;
- использование анода, несколько большего по площади, чем катод, особенно с сульфатным раствором;

– при никелировании изделий из цинка покрывать их с подслоем меди;

– для улучшения растворимости анодов добавлять в них некоторое количество железа [1].

Остановимся на целесообразности последней рекомендации, поскольку она вызвала много споров. В частности О.П. Уоттс указывал на вредность добавления железа в никелевый анод, так как в этом случае никелевое покрытие сильнее подвержено коррозии [16]. Действительно, хотя в присутствии железа никелевый анод меньше пассивируется, чем в его отсутствие, качество полученного покрытия хуже. В связи с этим, начиная с 1880-х гг., проблему улучшения растворимости анодов стали решать путем введения в электролит никелирования ионов хлора [17], активирующее действие которых основано на их специфической адсорбции. Применяли также комбинацию вальцованных и катаных анодов [3]. В настоящее время используют так называемые деполяризованные – кислородсодержащие, а также углерод- и кремнийсодержащие аноды [10].

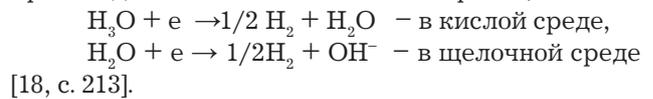
Однако ранние исследования по электрохимическому поведению железа в электролите никелирования, хотя и были неполными и приблизительными, сыграли определенную роль при разработке технологии осаждения сплава Fe–Ni, которая в связи с нарастающим дефицитом никеля получила необходимость в период второй мировой войны. Результаты этих исследований, в свою очередь, позволили объяснить механизм влияния примесей железа при никелировании. По-видимому, в первых работах условия электролиза были таковы, что железо и никель осаждались в виде механической смеси, что ускоряло коррозию никелевого покрытия. Когда же были найдены условия сближения потенциалов и осаждения этих металлов в сплав, появилась возможность получать покрытия, почти не уступающие никелевым по антикоррозионной стойкости.

В 1860 – 1870-х гг. Адамс закончил основные исследования и взял несколько патентов на процесс электроосаждения покрытий и способ получения никелевых анодов. В 1869 г. сначала в Бостоне, а затем в Нью-Йорке им были открыты предприятия по никелировке различных изделий. В конце того же года было пущено еще два завода: в Англии (Ливерпуль) и Франции (Париж). В 1870 г. большое предприятие было открыто в Бирмингеме [1].

Работы Адамса послужили базой для создания промышленного процесса никелирования в Америке и некоторых странах Европы в конце 1870-х гг. Предпосылки для создания промышленного процесса никелирования в Германии были заложены В. Пфанхаузером-ст. и Ф. Ферстером [1, 8].

Таким образом, начатая в 1870-х гг. разработка промышленного процесса электрохимического никелирования, казалось, быстро увенчалась успехом. Но в течение последующих 30-40 лет в этой области был достигнут сравнительно небольшой прогресс. Это обуславливалось рядом специфических особенностей процесса никелирования по сравнению с золочением, серебрением и меднением.

Одной из сложностей, с которыми гальванотехники встретились впервые при разработке никелирования, было, выражаясь современным языком, низкое перенапряжение водорода на никеле. Протекая при потенциалах, более положительных, чем электроосаждение никеля, процесс выделения водорода не только снижал выход никеля по току, но и приводил к увеличению щелочности прикатодного слоя в соответствии с реакцией:



Подщелачивание прикатодного слоя, в свою очередь, обуславливало образование гидроокисей никеля, железа и других металлов, которые в большинстве случаев оказывали вредное влияние на структуру и свойства покрытия.

Было замечено, что обильное выделение водорода в процессе электролиза ведет к точечной пятнистости никелевого покрытия – питтингу. Предполагали также, что протекание именно этого процесса – причина ухудшения внешнего вида и скручивания никелевых покрытий [16, 19].

Позже было установлено, что атомарный водород, попадая в покрытие в составе адсорбированных гидроокисей основных солей и молекул органических соединений, ухудшает механические свойства катодного осадка: увеличивает внутренние напряжения и твердость, уменьшает пластичность [10].

Еще И. Адамс подчеркивал необходимость строгого поддержания нейтральной реакции раствора. Но эту рекомендацию было сложно выполнить, так как кислотность менялась в процессе электролиза. Частичным решением вопроса стало введение в электролиты никелирования борной кислоты в качестве буфера и блескообразователя [20]. Однако этот компонент, предложенный Э. Вестоном в 1878 г., начал использоваться в промышленности лишь с 1895 г. [1].

Среди проблем, сдерживавших разработку и внедрение процесса никелирования в последней трети XIX в., отметим также отсутствие подходящих методов контроля и регулировки гальванических ванн, производства высококачественных реактивов, высококачественных анодов.

Перелом в области электрохимического никелирования произошел только на рубеже 1910-х – 1920-х гг. Экономической предпосылкой для него послужило увеличение спроса на никелевые покрытия, обусловленное военными потребностями, а также зарождением и быстрым развитием велосипедо- и автомобилестроения. Важную роль сыграл прогресс в химической промышленности и гидроэлектрометаллургии: в начале века были разработаны и внедрены методы получения солей никеля и анодов высокой чистоты, предназначенных специально для гальванических ванн. Отметим также влияние успехов в аналитической химии, поскольку метод объемного анализа, созданный еще в 1860-х гг., с 1910-х гг. начали использовать для контроля никелевых ванн.

К началу 1910-х гг. электролит никелирования на основе «двойной соли» фактически перестал удовлетворять промышленность, особенно ее новую отрасль – автомобилестроение. По-видимому, в этот период в гальванотехнике впервые остро встала проблема ускорения процессов нанесения покрытий. «Мания скорости охватила покрытия», – отмечал в своем ежегодном обзоре этой области Дж. Хагебум – один из основателей Американского общества гальваностегов [21, с. 61].

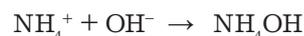
Один из путей повышения производительности ванн видели в повышении температуры проведения электролиза. Приоритет в разработке высокотемпературных электролитов никелирования принадлежит Ф. Ферстеру (1897 г.) [22], несколько позже – в 1906 г. – их рекомендовал А. Леви во Франции [23, р. 447]. Однако из-за высоких энергетических затрат и низкого уровня гальванического оборудования это предложение в тот период не могло быть реализовано.

Другим путем ускорения процесса никелирования считали повышение концентрации соли никеля в электролите. Дело в том, что вплоть до начала XX в. единственным, более-менее удовлетворительным электролитом никелирования оставался раствор двойной соли никеля – никель-аммонийсульфат кристаллогидрат. Ванна обладала низкой производительностью, допуская использование плотности тока не выше 0,3–0,5 А/дм². В значительной степени это было связано с малой концентрацией никеля в растворе: содержание металла в двойной соли – 14,87%, растворимость ее при комнатной температуре – 60–90 г/л. С другой стороны, те же величины для семиводного сульфата никеля – NiSO₄·7H₂O составляют соответственно 20,9% и 270–300 г/л.

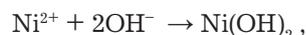
Однако, несмотря на видимые преимущества сульфата никеля, в промышленности предпочитали использовать никель-аммонийсульфат кристаллогидрат. Объяснялось это, по мнению В.И.

Лайнера, тем, что малорастворимую двойную соль было легче очистить в процессе кристаллизации от вредных примесей – меди, железа, цинка и др., – чем хорошо растворимый сульфат [24, с. 183].

Однако, помимо названного, применение двойной соли имело еще одно преимущество, которое смогли объяснить лишь после 1920-х гг., когда было высказано предположение об отличии pH в объеме раствора и в прикатодном слое. Оно заключалось в следующем. Накапливавшиеся в прикатодном слое в результате диффузии и миграции ионы аммония нейтрализовывали образующиеся в процессе выделения водорода ионы гидроксидов:



Как и в случае образования гидроксидов никеля:



это приводило к подщелачиванию прикатодного слоя, однако pH гидроксидообразования NH₄OH меньше, чем Ni(OH)₂. Таким образом, в присутствии ионов аммония в прикатодном слое создавался своеобразный буфер, препятствовавший образованию губчатых осадков.

Спор между гальванотехниками: можно ли на основе сульфата никеля разработать промышленный электролит, который, не уступая по качеству осадков двойному сульфату никеля и аммония, позволял бы использовать более интенсивные режимы электролиза, – продолжался более 30 лет; по этому вопросу проводились обширные исследования. Так, в уже упоминавшемся, одном из наиболее полных на начало XX в. обзоров по электроосаждению никеля О.П. Уоттса, (1913 г.) рассмотрено около 90 электролитов различного состава.

Дальнейшая история промышленного внедрения процесса никелирования в работах, особенно англоязычных, историков науки выглядит довольно единообразно. Дж. Дабпернелл, в частности, излагает ее следующим образом [1].

Решающий шаг в развитии высокоскоростного процесса электрохимического никелирования сделал в 1915–1916 гг. профессор Висконсинского университета (США) Уоттс [25]. В докладе, представленном 25 Общей конференции Американского электрохимического общества (апрель 1916 г.), он подробно описал предысторию своего изобретения. Именно на этот доклад, как на основной источник, и ссылаются историки науки.

Уже в 1904 г. Уоттсу удалось получить никелевые покрытия хорошего качества из электролита, содержавшего 140 г/л сульфата никеля, подкисленного серной кислотой. Плотность тока достигала 0,3–0,4 А/дм². Недостатком являлся низкий выход никеля по току [26]. Вероятно, поэ-

тому данное исследование не было опубликовано вплоть до 1916 г.

Начиная со последней трети 1900-х гг., американские гальванотехнические фирмы стали закупать в Европе смеси сухих солей никеля, которые позволяли применять плотности тока в 2–3 раза выше использовавшихся ранее. Приготовленные из них ванны отличались более высокой концентрацией ионов никеля в растворе, за счет чего удалось интенсифицировать процесс. Очень скоро аналогичные ванны научились составлять и американцы.

Однако, хотя эти электролиты и доказали преимущества использования более концентрированных по никелю растворов, они все же не смогли вытеснить из употребления никель-аммоний сульфат кристаллогидрат [16, р. 395]. Толчок исследованиям, приведшим к успешным результатам в этой области, был дан в результате изучения процесса электрохимического кобальтирования. В 1915 г. Канадское управление рудников опубликовало работу, выполненную с целью нахождения области применения этого металла, получавшегося в виде побочного продукта при производстве серы. Коллективом исследователей, возглавляемом Г. Кальмусом, было предложено несколько электролитов кобальтирования. Лучший из них допускал использование очень высоких для того времени плотностей тока – 1–2,2 А/дм² при комнатной температуре. После его промышленных испытаний было установлено, что он способен покрывать изделия различной формы со скоростью по крайней мере в 15 раз большей, чем лучший из существовавших электролитов никелирования.

При обсуждении работы Кальмуса в Американском электрохимическом обществе профессор Уоттс высказал предположение о возможности создания электролитов никелирования, железнения и меднения, способных функционировать при таких же высоких плотностях тока, как и те, что были использованы для электроосаждения кобальта. Впоследствии он писал: «Что касается прекрасных результатов раствора кобальта,.. зависящих от его чрезвычайно высокой концентрации,.. то должна существовать возможность продублировать их с никелем, так как соли их равно растворимы» [16, с. 395].

Однако Кальмус считал, что в аналогичных условиях невозможно получить сплошной осадок никеля, так как, по сравнению с кобальтовыми, никелевые покрытия проявляют сильную тенденцию к адсорбции водорода. К тому же никелевые аноды более склонны к пассивации, чем кобальтовые.

Профессор Уоттс принял вызов, и в 1916 г. появилась его статья [16], в которой был предло-

жен состав электролита никелирования, впоследствии получившего название электролита Уоттса: NiSO₄ · 7H₂O – 240 г/л; NiCl₂ · 6H₂O – 20 г/л; H₃BO₃ – 20 г/л. Электролит функционировал при температуре 20°C и катодной плотности тока 1,4–2,2 А/дм² [16, р. 396]. Электролит Уоттса не сразу был принят промышленностью, получив настоящее признание лишь в начале 1920-х гг. В настоящее время он не потерял своего значения и является наиболее распространенной основой для растворов блестящего, полублестящего и других типов никелирования.

На наш взгляд, в приведенной историко-химической трактовке разработки и внедрения в промышленность процесса высокоскоростного никелирования существует одно слабое звено: не приводится практически никакой научно-технической информации об электролитах, которые американцы закупали в Европе, точнее, в Германии, во второй половине 1900-х гг. – их составах, режимах функционирования, разработчиках.

Поскольку в немецкоязычных источниках упоминается об успешных работах в области никелирования В. Пфанхаузера-ст. и Ф. Ферстера [8], была изучена литература по гальванотехнике, изданная в Германии в конце XIX – начале XX в., и переведенная в России [27–29]. В результате вырисовалась следующая картина.

В 1870–1890 гг. в Германии, как и в США, был разработан и внедрен в промышленность электролит на основе никель-аммонийсульфата кристаллогидрата. Изучение его на данном этапе явилось, в основном, заслугой Г. Лангбейна, В. Пфанхаузера-ст., Ф. Ферстера. В 1880–1890-х гг. продолжались работы по усовершенствованию этого раствора. Так, В. Пфанхаузер-мл. в 1899 г. защитил в Гессенском университете диссертацию, посвященную поведению двойной соли при электролизе [30]. В ней, в частности, обсуждались возможности увеличения плотности тока на катоде путем повышения температуры электролиза, применения циркуляции или перемешивания раствора.

Один из путей повышения катодной плотности тока видели в увеличении содержания ионов никеля в растворе никель-аммонийсульфата кристаллогидрата. С этой целью к нему начали добавлять сульфат никеля. По-видимому, одним из первых ванн на основе чистого сульфата никеля предложил в 1897 г. Ф. Ферстер – профессор Высшей Королевской технической школы в Дрездене [22]. Она содержала 145 г/л NiSO₄ · 7H₂O и функционировала при катодной плотности тока 0,5–2,5 А/дм², температуре 50–90°C и перемешивании.

По-видимому, вследствие того, что эта работа была выполнена для целей гидроэлектрометаллургии, а не гальванотехники, а также из-за слож-

ности технической реализации предложенных условий электролиза электролит Ферстера первоначально не нашел практического применения.

Здесь уместно подчеркнуть важную особенность всех изысканий Ф. Ферстера, которые, с одной стороны, отличались глубиной теоретической проработки материала, а с другой, преследовали конкретные практические цели. В литературе имеются сведения, что он консультировал работы по никелированию, проводившиеся крупнейшей немецкой фирмой «Лангбейн-Пфанхаузер-Веркен» [4, с.201].

Следующей стадией в разработке промышленных электролитов никелирования стало изучение и внедрение растворов на основе смеси сульфата никеля и никель-аммонийсульфата кристаллогидрата, содержащих хлористые соли, лимонную и борную кислоты, эфирсерноокислые соединения никеля.

В 1900-х гг. фирмой «Лангбейн-Пфанхаузер-Веркен» был освоен выпуск сухих солей для приготовления ванн подобного состава. Одновременно был налажен выпуск оборудования для нанесения покрытий и индикаторной бумаги для контроля ванн. Именно об этих сухих солях и идет речь в статье Уоттса [16].

Таким образом, исследования, позволившие перейти к сульфатным растворам, были в значительной степени выполнены немецкими исследователями. Вклад Уоттса в разработку процесса состоял в том, что он уточнил состав электролита и условия электролиза и отработал их для производственных целей.

Остановимся коротко на развитии технологии никелирования в России. Неудивительно, что изобретение Б.С. Якоби гальванопластики и указание им же на возможность применения своего метода для получения хорошо сцепленных с основой металлических покрытий вызвали всплеск исследований в этой области. Уже в 1840-х гг. были предложены и опробованы процессы золочения, серебрения, цинкования, никелирования, с 1867 г. получило практическое применение железнение по методу Е.И. Клейна.

Покрытия никелем начали достаточно широко использовать, начиная с 1880-х гг. Было испытано несколько десятков электролитов различного состава (П. Волчанецкий, А.В. Грушке, А.Н. Ковако, М. Петров, В. Сименс, В.Н. Тихомиров, П.А. Федоров и др.). Но, по свидетельству П.М. Лукьянова, чаще всего в конце XIX в. применяли «20%-ный раствор никелевого купороса. Плотность тока – 0,3–0,6 А/дм², вольтаж – 2–4 в» [31, с. 214]. С целью улучшения качества покрытий предлагался тот же электролит с добавкой сульфата натрия и лимонной кислоты. Испытывались растворы на

основе «хлористого никеля с хлористым аммонием, серноокислый никель с углекислым никелем и кристаллической борной кислотой, серноокислый никель с серноокислым магнием» [31, с. 215] и т.д.

Отметим, что к концу XIX столетия в разработке процесса никелирования были достигнуты достаточные успехи. Так, на Первой электрической выставке (Санкт-Петербург, 1880 г.) демонстрировались образцы железных изделий, покрытых никелем. С конца 1870-х гг. никелирование стали применять для покрытия медицинских инструментов, деталей машин, двигателей, паровозов и вагонов, а также типографских клише.

Характерно, что в период 1880-х – 1910-х гг. в России вышло около двух десятков статей, отечественных и переводных книг, в которых как отдельно, так и в числе прочих гальванических процессов рассматривалось никелирование. Русские и зарубежные, особенно немецкие, исследователи были достаточно хорошо знакомы с работами друга в этой области, и их изыскания продвигались в одном и том же направлении.

Литература

References

1. Dubpernell, G. (1959) The Story of Nickel Plating, Plating, vol. 46, no. 6, pp. 599–616.
2. Über die neuen Vergoldungsmethoden der HHrn. Elkington und V. Ruolz: ein der frans. Akademie der Wissenschaften von Hrn. Dumas erstatteter Bericht (aus dem Comptes rendus, Nov. 1841, Nr. 22), Dingler Polytechnisches Journal., 1842, hft. 2, ssl. 125–145.
3. Лангбейн Г. Полное руководство к осаждению металлов гальваническим путем. СПб. 1909. 552 с.
4. Langbein, G. (1909) The full guide to the metal deposition by the galvanic way. SPb. 552 p.
5. Стенбок М.М. Никелевые руды на Урале и практическое применение никеля // Записки РТО. Т. XXIII, 1889, февраль. С. 12–30.
6. Stenbok, M.M. (1889) Nickel ores in the Urals and practical use of nickel, Notes of RTA, vol. XXIII, february, pp. 12–30.
7. О покрывании металлов никелем гальваническим путем // Сборник технических статей. СПб.: Изд-во ЭЗГБ, 1870. № 27. С. 25–26.
8. About the nickel plating of metals by the galvanic way (1870), Compendium of technical papers, SPb.: Publishing house ESSP, no. 27, pp. 25–26.
9. Adams, I. (1906) The development of the nickel plating industry, Transactions of the American Electrochemical Society, vol. 9, no. 5, pp. 211–217.

7. McKay, R. J. (1951) The history of nickel plating developments in the U.S.A., *Plating*, no. 1, pp. 41–44, 57.
8. Krämer, O. P., Weiner, R., Fett, M. (1959) Die Geschichte der Galvanotechnik und die Entwicklung der galvanischen Metallüberzüge bis zur Neuzeit. Saulgau, Leuze.
9. Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии. М.: Наука, 1979. 477 с.
Figurovskiy, N.A. (1979) Essay about the common history of chemistry. M.: Nauka. 477 p.
10. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 351 с.
Kudryavtsev, N.T. (1979) Electrolytic plating by metals. M.: Khimia. 351 p.
11. История учения о химическом процессе. Всеобщая история химии / Под ред. Ю.И. Соловьева. М.: Наука. 1981. 447 с.
The history of chemical process doctrine. The general history of chemistry (1981). Yu.I. Solov'yov (ed.). M.: Nauka. 447 p.
12. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1975. 568 с.
Antropov, L.I. (1975) Theoretical electrochemistry. M.: Vysshaya shkola. 568 p.
13. Дол М. Основы теоретической и экспериментальной электрохимии. М.: ОНТИ, 1937. 496 с.
Dol, M. (1937) Foundations of theoretical and experimental electrochemistry. M.: ONTI. 496 p.
14. Foerster, F. Über Passivitäts- und Verzögerungser-Scheinungen bei anodischer Entladung der Halogenionen und bei katodischer Entladung der Ionen der Eisenmetalle (1916), *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1916, bd. 2, ss. 85–112.
15. Foerster, F. (1923) *Elektrochemie wässriger Lösungen*. Leipzig.
16. Watts, O. P. (1916) Rapid nickel plating, *Transactions American Electrochemical Society*, vol. 29, pp. 395–400.
17. Pfanhauser, W. *Galvanotechnik* (1941). Bd. 1, Leipzig. 983 s.
18. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. М.: Metallurgia, 1966. 294 с.
Levin, A.I., Pomosov, A.V. (1966) Laboratory practice in theoretical electrochemistry. M.: Metallurgia, 294 p.
19. Ollard E. A. Adhesion of deposited nickel to base metal (1925–26), *Transactions Faraday Society*, vol. 21, pp. 81–90.
20. Weston, E. Amer. Patent № 211071 (17.12.1878).
21. Lowenheim, F. All our yesterdays. Part XIV (1950), *Metal Finishing* (N. Y.), vol. 48, no. 8, pp. 59–65.
22. Foerster, F. Über die elektrolytische abscheidung des nickels aus den wässrigen lösungen seines sulfats oder chlorids. I. (1897), *Zeitschrift für Elektrochemie*, hft. 6, ss. 160–165.
23. Dubpernell, G. *Electroplating research. Past and present* (1948), *Plating*, vol. 35, no № 5, pp. 446–448.
24. Лайнер В.И. Современная гальванотехника. М.: Metallurgia, 1967. 384 с.
Liner, V.I. (1967) *Modern electrodeposition*. M.: Metallurgia. 384 p.
25. Blum, W. (1953) Oliver Patterson Watts. 1865–1953, *Plating*, vol. 40, p. 497.
26. Watts, O. P. (1913) The electrodeposition of cobalt and nickel, *Transactions American Electrochemical Society*, vol. 23, pp. 99–155.
27. Буан Э. Гальванопластика, никелирование, золочение, серебрение и электрометаллургия. Изд. 1. СПб., 1895. 192 с.
Buan, A. (1895) *Galvanoplastics, nickel plating, gold plating, silver plating and electrometallurgy*. The first edition. SPb. 192 s.
28. Биндер Ф. Руководство к гальванопластике. Изд. 2. СПб., 1887. 206 с.
Binder, F. (1887) *The manual to electroforming*. The second edition. SPb., 206 p.
29. Штокмейер Г. Руководство к гальваностегии и гальванопластике. Изд. 2. СПб. 1898, 221 с.
Shtokmeyer, G. (1898) *The manual to electroplating and electroforming*. The second edition. SPb., 221 p.
30. Pfanhauser, W. (1900/01) Über das elektrichemische verhalten des nickelammonsulfates, *Zeitschrift für Elektrochemie*, jg. 7, nr. 50, ss. 698–710.
31. Лукьянов П.М. История химических промыслов и химической промышленности России. Т.6. Электрохимическая промышленность. М.: Наука. 1965. 480 с.
Luk'yanov, P.M. (1965) *The history of chemical trades and chemical industry in Russia*. Vol. 6. *Electrochemical industry*. M.: Nauka. 480 p.

Сведения об авторе

Будрейко Екатерина Николаевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник; Институт истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН, 125315, Москва, ул.Балтийская, д.14; budrejko@inbox.ru

Information about author

Ekaterina N.Budreyko – leading scientific researcher, Institute for the History of Science and Technology of RAS; 125315, Moscow, Baltiyskaya, 14; e-mail: budrejko@inbox.ru