

РАБОТЫ РУССКИХ ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ XIX в.

Н. А. Бах

Вторая половина XIX в. ознаменовалась бурным ростом научных и технических исследований в области электротехники. Развитие этой новой отрасли знания было вызвано к жизни потребностями промышленного применения электричества и в свою очередь влияло на его распространение. Сбывались высказанные в 1850 г. пророческие слова Маркса о перевороте, предстоящем при замене пара неизмеримо более революционной силой — электрической искрой [1].

Этому общему росту электротехники соответствует ее расцвет в России во второй половине прошлого века. Объем и значение научных и технических работ, проводившихся в различных местах, большое число возникающих вопросов, наконец, непрерывное расширение круга занимающихся ими лиц привели к сознанию необходимости объединения научно-технической общественности. В конце семидесятых годов в Русском техническом обществе был создан специальный электротехнический отдел. К этому же времени относится создание журнала «Электричество», передового научно-технического органа, выходящего без перерывов с 1880 г. до наших дней.

Очень большую роль в развитии и признании русской электротехники сыграла организация электротехнической выставки в Петербурге в 1880 г. — первой в мире специально электротехнической выставки — и в особенности участие в Международной электрической выставке в Париже в 1881 г.

Несмотря на препятствия, чинившиеся в этом деле царским правительством научно-технической общественности, и на связанные с этим организационные трудности, русский отдел выставки был открыт одним из первых и привлек широкое внимание.

Ученые и изобретатели нашей страны внесли немалый вклад в дело развития электротехники, прокладывая в подчас очень тяжелых условиях новаторские пути к решению принципиальных задач. Их жизнь и деятельность находят свое отражение в ряде статей и книг советских авторов, среди которых особенно следует отметить труд М. А. Шателена «Русские электротехники второй половины XIX века» [2] и серию научных биографий, выпущенных Энергоиздатом [3].

Новые области применения электричества настоятельно требовали создания мощных источников электрической энергии. Наряду с работами, направленными к развитию электрических машин, мы встречаемся в эту эпоху с многочисленными исследованиями, ставящими себе целью повышение эффективности химических источников тока — первичных гальванических элементов и аккумуляторов.

Большую роль в развитии аккумуляторного дела в нашей стране сыграли работы, проводившиеся в Минном офицерском классе в Кронштадте, являвшемся в восьмидесятых и девяностых годах одним из центров передовой научно-технической мысли в области электротехники. Достаточно напомнить здесь, что именно кронштадтский Минный офицерский класс был избран А. С. Поповым как место работы, представляющее наиболее благоприятные условия для проведения намеченных им экспериментальных исследований.

В 1888 г. преподавателем Минного офицерского класса Е. П. Тверитиновым была выпущена книга [4], посвященная «приготовлению и употреблению электрических аккумуляторов», из которой мы узнаем, что разработка и выделка аккумуляторов началась в Минном офицерском классе с 1881 г., а уже в начале 1883 г. был выработан самостоятельно тип решетчатого аккумулятора с намазными пластинами, нашедший широкое применение на судах флота. В книге приводится его подробное описание [5]. Аккумуляторы этого типа, но с более выгодным, диагональным расположением клеток в решетках и с заливкой особой мастикой, обеспечивающей безопасность перевозок, выпускались в восьмидесятых годах товариществом «Яблочков—изобретатель и К^о» [6].

Новый вид свинцового аккумулятора, отличающегося особой формой пластин, был предложен Н. Н. Бенардосом, получившим на него привилегию в 1884 г. Создатель дуговой электросварки металлов нуждался для питания изобретенного им сварочного аппарата в аккумуляторе, способном выдерживать очень большие кратковременные нагрузки и резкие толчки тока. Пластины сконструированного им аккумулятора состояли из свинцовой рамы, к которой приварены электрическим способом попеременно прямые и волнистые свинцовые полосы, обеспечивающие, с одной стороны, большую поверхность свинца и хорошую циркуляцию серной кислоты, с другой стороны,— свободное расширение и сжатие при заряде и разряде [7]. Внутреннее сопротивление этих аккумуляторов очень мало, оно равно всего 0,002 ома. По своему техническому замыслу, направленному к обеспечению работы в условиях резких колебаний нагрузки, аккумулятор Н. Н. Бенардоса может по праву рассматриваться как прообраз современного стартерного аккумулятора, который должен удовлетворять аналогичным эксплуатационным требованиям. В этом отношении он представляет для нас большой интерес.

Среди работ, имевших целью повышение качественных показателей свинцовых аккумуляторов, особого внимания заслуживают предложения Д. А. Лачинова как по своему существу, так и по выпавшей им печальной судьбе, столь характерной для многих идей русских изобретателей.

Будучи в Париже, в качестве русского комиссара Международной электрической выставки, Д. А. Лачинов продолжал там начатые им в 1880 г. исследования по свинцовым аккумуляторам. В 1881 г. он запатентовал способ электролитического получения перекиси свинца и губчатого металлического свинца из растворов плюмбита и способ приготовления пластин, отличительной особенностью которого является изготовление массы из смеси перекиси свинца и мелкораздробленного металлического свинца или угольного порошка. Благодаря этому обеспечивались хорошая электропроводность и работа слоя на большую глубину.

Свою привилегию Д. А. Лачинов передал безвозмездно владельцу лаборатории, в которой он производил эти исследования, в том расчете, как пишет он в 1887 г. в редакцию журнала «Электричество» [8], «что он воспользуется моей идеей для постройки аккумуляторов, на что у меня

не было ни средств, ни времени». Идея действительно была использована, но другим автором и без каких-либо указаний на приоритет Д. А. Лачинова, как видно из появившегося в 1887 г. описания аккумулятора де-Монто, при изготовлении пластин которого применяется тот же метод электролиза свинцовой соли [9]. Эта заметка и вызвала упомянутое письмо Д. А. Лачинова. Нельзя не привести здесь его полные достоинства слова: «Пишу Вам это не для того, чтобы протестовать против привилегии де-Монто, но для того, чтобы отдать должное русским изобретателям, идеи которых так трудно прививаются в России, но, будучи перенесены на иностранную почву, нередко развиваются и получают обширное распространение и, наконец, возвращаются в Россию уже под иностранной фирмой» [8].

Идея получения губчатого свинца одновременно с перекисью путем электролиза соли была оригинальна и нова.

Ясные и правильные представления о механизме формирования пластин подсказали Д. А. Лачинову технические решения, намного опередившие его время. Достаточно сказать, что и новейшая технология аккумуляторного производства основана на использовании мелко-раздробленного свинца для изготовления пасты.

Наряду с созданием и усовершенствованием конструкций, в лабораториях Минного офицерского класса производились теоретические исследования. Здесь в первую очередь следует отметить работы, поставленные преподавателем химии И. Чельцовым, с целью применения термодинамических расчетов для решения вопроса о реакциях, определяющих работу свинцового аккумулятора [10]. Для выполнения таких расчетов не имелось данных о теплоте образования перекиси свинца.

Калориметрические измерения, тщательно проведенные для двух различных реакций (восстановление PbO_2 азотнокислой закисью ртути в водном растворе и образование $PbSO_4$ из PbO_2 и SO_2), дали для теплоты образования PbO_2 величину, которая до настоящего времени используется во всех соответствующих расчетах. При помощи этого значения Чельцову удалось однозначно подтвердить правильность теории двойной сульфатации.

К этому же вопросу относится вышедшая также из химической лаборатории Минного офицерского класса работа Лодзинского [11], посвященная экспериментальной проверке теории двойной сульфатации по изменению концентрации серной кислоты в аккумуляторе при заряде и разряде.

Систематические лабораторные исследования ставились также с непосредственной целью выяснения причин разрушения аккумуляторов и создания более стойких типов. «Очевидно, в аккумуляторе совершаются какие-то аномальные явления», пишет в своей статье инженер-технолог Ф. А. Еремин, «ведущие его иногда с замечательным упорством и постоянством к истощению... Я надеялся, в случае удачного объяснения этих явлений, устранить их, насколько это возможно, чтобы, воспользовавшись этим, построить электрический аккумулятор, наиболее совершенный и пригодный для практической деятельности» [12].

Ф. А. Еремину удалось показать, что одной из причин порчи аккумуляторов является образование не участвующего в рабочем процессе сернокислого свинца («вредная сульфатация») вследствие потери электрической связи с электродом при механических сотрясениях. На основании полученных им результатов он предложил новую конструкцию аккумулятора, благодаря которой повышается удельная емкость, устраняются коробление пластин и выпадение активной массы, обеспечивается посто-

яньство контакта массы с рамой [13]. Отличительными чертами конструкции являются значительное уменьшение расстояний между пластинками благодаря их запрессовке в оболочки и герметическая заливка батарей. Пергаментная и асбестовая оболочки, позволяющие сблизить пластины и препятствующие осыпанию массы, играют в этих аккумуляторах роль сепараторов. Здесь уместно вспомнить, что первые германские патенты на деревянные сепараторы относятся к 1900—1904 г., в то время как предложения Ф. А. Еремина были опубликованы в 1896 г. Прекрасные результаты технических испытаний и значительная экономичность аккумуляторов Ф. А. Еремина привели к решению постройки в Иваново-Вознесенске специального завода для их изготовления [14].

Переходя от аккумуляторов к первичным гальваническим элементам и батареям, мы видим в предложенных новых типах и новых конструкциях этих источников тока то же самое стремление повысить их удельную мощность и сделать их более удобными для массового технического употребления. В соответствии с этим и вопрос об экономичности все больше привлекает внимание изобретателей. В специальных статьях и заметках, появляющихся в журнале «Электричество», и в дополнениях, сделанных инженером Д. Головым к выпущенному в 1891 г. русскому переводу книги А. Ниода «Электрические элементы», мы находим описания ряда элементов и батарей русских авторов, среди которых можно упомянуть здесь следующие.

В 1885 г. С. Степановым была разработана конструкция цинк-медного элемента, отличавшаяся чрезвычайно малым внутренним сопротивлением, равным всего 0,01 ома, тогда как сопротивление применявшихся в то время элементов Даниэля и Мейдингера было соответственно 0,5—1 ом и 5—10 омов. Предложенная батарея поддерживала, как пишет Д. А. Лачинов [15], в течение пятнадцати часов весьма ровный ток свыше 30 а при опытах электрического паяния, а для целей освещения могла давать ток в 10 а в течение более ста часов.

Новый цинк-угольный элемент с двумя жидкостями был предложен Сосновским в 1887 г. [16]. В качестве деполяризатора применялась смесь азотной, серной и соляной кислот, а в качестве электролита при цинке — раствор едкого кали или едкого натра. Элемент привлек внимание современников высоким значением э.д.с. (2,3—2,4 в) в сочетании с хорошим постоянством тока и высоким коэффициентом использования цинка.

Цинк-угольный элемент, в котором деполяризатором является хромовая кислота, а электролитом тиосульфат натрия, описан в 1892 г. А. М. Имшенецким [17]. При очень хорошей разрядной кривой и э.д.с. около 2 в коэффициент использования цинка достигает 97%, а хромовой кислоты 83%. Обстоятельное исследование влияния концентрации растворов, степени чистоты потребляемых веществ и других факторов позволило автору установить не только электрические, но и экономические показатели предложенного им элемента.

Несомненно, наиболее интересными и оригинальными из предложений русских исследователей в области гальванических элементов в рассматриваемую эпоху являются изобретения П. Н. Яблочкова, яркая творческая индивидуальность которого накладывала свой отпечаток на все разделы техники, с которыми он соприкасался.

За время с 1876 по 1891 г. им было взято в Париже, где протекала в то время его деятельность, семь патентов и шесть добавочных к ним заявок на различные гальванические элементы; на эти изобретения он одновременно получил привилегии в России, в Англии и в Германии [18].

В 1876 г. П. Н. Яблочков запатентовал элемент, в котором расходующимся (отрицательным) электродом является уголь, постоянным (положительным) электродом — платина или другой не реагирующий с электролитом металл, например, железо, а электролитом — расплавленная соль, например, селитра [19]. Этот первый элементный патент П. Н. Яблочкова был одновременно первым в мировой технике патентом на топливный элемент.

В сообщении, сделанном им во Французской академии наук в 1877 г., П. Н. Яблочков говорит: «За счет сжигания угля в топках паровых машин получается работа, которая, будучи превращенной в электричество при помощи магнито-электрических машин, производит это электричество значительно дешевле, чем любой из существующих химических источников тока. Это соображение навело меня на мысль производить электричество непосредственно за счет угля» [20].

Задача непосредственного преобразования химической энергии сгорания угля в электрическую не получила еще и в наши дни удовлетворительного технического разрешения и является предметом упорных усилий многих электрохимиков. Тем интереснее для нас первые шаги, сделанные П. Н. Яблочковым в этой области, в которой его приоритет общепризнан. В течение ряда лет он разрабатывал различные варианты оформления элемента, основанные на сжигании не только угля, но и топливных газов, используя наряду со сложными окислителями и кислород воздуха.

В непрерывных поисках новых путей он не останавливается на топливном элементе и берет в 1882 г. патент на своеобразный сухой элемент — «электрохимический элемент без жидкости», в котором отрицательным, окисляющимся электродом является металлический натрий, а положительным — уголь; тонкая бумажная прокладка между ними пропитывается электролитом, образующимся за счет окисления натрия и поглощения влаги и углекислоты из воздуха. Элемент характеризовался э.д.с., превышающей 2 в, и достаточно постоянным током [21]. Смелая мысль использовать для элемента натрия, представляющий благодаря малому эквивалентному весу и большой теплоте сгорания существенные преимущества перед другими металлами, полностью сохраняет свою актуальность и в настоящее время.

Дальнейшим развитием натриевого элемента явился так называемый авто-аккумулятор, на который П. Н. Яблочков, занимавшийся им в течение ряда лет, получил основной патент в 1884 г. и добавочные в 1885—1887 гг. [22].

Положительным полюсом авто-аккумулятора является электрод воздушной деполяризации («очень пористый уголь, омываемый воздухом»), отрицательным — рабочий электрод из сравнительно слабо окисляемого металла (например свинца), соединенный электрически с более электроотрицательным металлом (например с натрием), находящимся в том же электролите (концентрированный раствор соли). При использовании элемента свинцовый электрод окисляется и э.д.с. падает. При стоянии после размыкания рабочей цепи он вновь восстанавливается за счет работы вспомогательного элемента, в котором свинец является уже положительным полюсом, а натрий — отрицательным. Поддержание потенциала свинца достаточно отрицательным относительно угля может происходить и во время работы элемента, благодаря непрерывной катодной поляризации, которой он подвергается во вспомогательном элементе.

Таким образом, авто-аккумулятор П. Н. Яблочкова не является аккумулятором в общепринятом смысле этого слова, т. к. его первоначаль-

ное состояние восстанавливается не за счет заряда извне электрическим током, а за счет действия вспомогательного первичного элемента.

Эта интересная идея не получила еще технического воплощения, но несомненно заслуживает внимания. При правильном подборе металлов, основанном на учете особенностей протекающих на них электродных процессов, трехэлектродный элемент Яблочкова может представлять известные выгоды.

Развивая дальше свои идеи об использовании кислорода воздуха в гальванических элементах, П. Н. Яблочков патентует в 1888 г. элемент, в котором передатчиком кислорода служит азотная кислота и который примечателен тем, что в нем впервые применяется деревянный пористый сосуд [23]. Это введение деревянной диафрагмы на пятнадцать лет опередило появление деревянных сепараторов в аккумуляторах.

Рассмотренные работы далеко не исчерпывают наследия П. Н. Яблочкова в области гальванических элементов. Его разнообразные замыслы включают множество технически продуманных моментов, дающих богатый материал для изучения.

В рамках краткого доклада невозможно упомянуть всех русских исследователей и изобретателей, внесших свой вклад в интересующий нас раздел техники в конце прошлого века, так же как невозможно остановиться достаточно подробно на отдельных их работах.

Целью настоящего доклада являлось освещение ряда работ русских авторов в области химических источников тока, недостаточно привлекавших внимание последующих поколений.

Перед советскими исследователями открыты широкие возможности осуществления технических замыслов. Среди стоящих перед нами задач почетное место занимает проблема мощных и экономичных химических источников тока и, в частности, проблема топливного элемента, в которой первые шаги по пути практической реализации были сделаны талантливым русским изобретателем и новатором. Существенную помощь при разрешении этих проблем может нам оказать изучение научного наследства русских электрохимиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воспоминания о Марксе, Изд. Молодая Гвардия, М., 1940, стр. 81.
2. М. А. Шателен. Русские электротехники второй половины XIX в. Госэнергоиздат, 1950, М.—Л.
3. Б. Н. Ржонсницкий. Дмитрий Александрович Лачинов, Госэнергоиздат, М.—Л., 1949; М. И. Радовский. Борис Семенович Якоби, Госэнергоиздат, М.—Л., 1949; А. А. Елисеев. Василий Владимирович Петров. Госэнергоиздат, М.—Л., 1949; И. Д. Артамонов. Владимир Николаевич Чикалев. Госэнергоиздат, М.—Л., 1948.
4. Электрические аккумуляторы. Составил преподаватель Минного офицерского класса Е. Тверитинов. Спб. Типография Морского министерства в Главном Адмиралтействе, 1888 г.
5. Там же, стр. 27—32.
6. Д. Голов. Аккумуляторы Товарищества Яблочков—изобретатель и К^о. «Электричество», 1889, стр. 83.
7. Описаны в статье Ф. Рюльмана, Способ г. Бенардоса электрического спаивания и сваривания. «Электричество», 1887, стр. 147.
8. Д. А. Лачинов. Усовершенствования в аккумуляторах или вторичных батареях. Письмо в редакцию журнала «Электричество», 1887, стр. 63.
9. Аккумулятор де-Монто, заметка, подписанная П. П. «Электричество», 1887, стр. 38.
10. И. Чельцов, Н. Беклемишев и В. Канин. Теплота образования перекиси свинца и кислорода, ЖРФХО, 17, 266 (1885).
11. Лейт. Лодзинский. К вопросу о реакциях во вторичных элементах, ЖРФХО, 19, 542 (1887).

12. Ф. А. Еремин. Химическое исследование активной массы электрических аккумуляторов свинцового типа, «Электричество», 1896, стр. 113.
13. Ф. А. Еремин. Электрический аккумулятор новой системы инженер-технолога Ф. А. Еремина, «Электричество», 1896, стр. 153.
14. Батарея электрических аккумуляторов системы инженер-технолога Ф. А. Еремина на иллюминации 14—15 мая в Иваново-Вознесенске, «Электричество», 1896, стр. 223.
15. Д. А. Лачинов. Электрическая батарея г. Степанова, «Электричество», 1885, стр. 149.
16. Новый гальванический элемент г. Сосновского, «Электричество», 1887, стр. 1.
17. Усовершенствованные элементы системы А. М. Имшенецкого, «Электричество», 1892, стр. 19, 52, 68.
18. Полный библиографический указатель, посвященный жизни и творчеству П. Н. Яблочкова и включающий перечень всех его патентов, выпущен Государственной публичной библиотекой, Ленинград, 1949; См. также статью П. А. Флоренского, Заслуги П. Н. Яблочкова в элементном деле, «Электричество», 1926, стр. 505.
19. Фр. п. 115828 от 1 декабря 1876 г.
20. П. Н. Яблочков. Pile dans laquelle l'électrode attaquée est du charbon. C. r. Acad. Sci., 85, 1052 (1877). (П. Яблочков. Элемент, в котором активным электродом является уголь); ЖРФХО, Физ. отд. 10, 3 (1878). Сообщение Н. Г. Егорова об изобретениях П. Н. Яблочкова, о новом элементе из натриевой селитры.
21. Paul Jablonschhoff. On a new form of voltaic Battery Communicated by Warren de la Rue. Proc. Roy. Soc., 37, 141 (1884). (Павел Яблочков. О новом виде вольтова элемента).
22. P. Jablonschhoff. Sur une nouvelle pile, dite auto-accumulateur. C. r. Acad. Sci., Paris, 100, 1214 (1885). (П. Яблочков. О новом элементе, названном авто-аккумулятором).
23. Фр. пат. 189453, 19 марта 1888.

Институт физической химии
АН СССР