

А. Н. Фрумкин

РАБОТЫ П. Н. ЯБЛОЧКОВА ПО ХИМИЧЕСКИМ ИСТОЧНИКАМ ТОКА

Своеобразие и оригинальность работ П. Н. Яблочкова в области химических источников тока заставляют часто рассматривать их вне всякой связи с предшествующим развитием этой области прикладной электрохимии. Это, однако, неправильно. Задача, которую себе ставил Яблочков,— создание мощного и экономичного химического источника тока — явилась естественным развитием той постановки вопроса, которая определила направление работ его предшественников, выдающихся русских физиков и электротехников первой половины XIX в. Начало русским работам в области химических источников тока было положено академиком Василием Петровым, построившим в 1802 г. (т. е. менее чем через два года после того, как Вольта опубликовал описание своего столба) большую гальваническую батарею, состоявшую из 4200 медных и цинковых кружков. 150 лет назад Петров создал, таким образом, наиболее мощный для своего времени источник тока. По словам Петрова, «такой величины гальвани-вольтовскую батарею с довольным основанием можно назвать огромною». При ее помощи был проведен ряд опытов по электролизу и получена впервые вольтова дуга.

Дальнейшее развитие этой области в нашей стране связано с именем Б. С. Якоби. Основная задача, которую ставил перед собой Б. С. Якоби, заключалась в построении батареи, которая могла бы служить источником тока для электродвигателя. С этой целью Якоби предложил оригинальную форму медно-цинкового элемента (элемент Даниэля—Якоби) с малым внутренним сопротивлением, установив одновременно возможность, на основе правильного истолкования механизма его электрохимического действия, использования вместо серной кислоты нейтрального электролита, например раствора хлористого аммония.

та 1882 г. (№ 148206), выдан ему на «усовершенствованный электродвигатель», хотя, как пишет дальше изобретатель, эта же машина может быть использована и в качестве генератора. Конструктивно этот двигатель, показанный в различных вариантах на фиг. 1 — 6*, действительно весьма прост. В первоначальном варианте якорь его состоит из двух сложенных вместе железных дисков A , A , по окружности которых вырезаны пазы. Образовавшиеся таким образом зубцы a несколько отогнуты вбок и служат сердечниками для катушек B . Якорь вращается в поле двух неподвижных U -образных электромагнитов C , охватывающих каждый почти половину окружности. Обмотка обоих электромагнитов может быть общей (фиг. 2) или раздельной (фиг. 6). Катушки отделены друг от друга и присоединены к коллектору, который на чертеже не показан. Во втором варианте (фиг. 4) якорь состоит лишь из одного диска, зубцы которого отгибаются поочередно в разные стороны. Наконец, в третьем варианте якорь снова состоит из двух дисков, соединенных дужками b . Катушки надеваются на выступы a .

Последним изобретением П. Н. Яблочкова в области электрических машин является «динамоэлектрическая машина под названием «эклиптическая», применимая как электродвигатель или как генератор электричества» (французский патент № 148737 от 2 мая 1882 г.).

Нельзя не отметить здесь характерное для П. Н. стремление всемерно упростить предлагаемые им конструкции, ярко выразившееся в первой фразе патентного описания: «Всегда преследуя одну и ту же цель, заключающуюся в возможно наибольшем упрощении конструкции динамоэлектрических машин, я придумал новую систему, являющуюся предметом настоящего изобретения».

Принципиальную сторону своего изобретения П. Н. Яблочков видел «в расположении оси вращения по отношению к магнитному полю под углом, напоминающим наклон эклиптики». Далее автор дал описание ряда устройств, простейшим из которых является показанное на фиг. 1**. Здесь между двумя полюсами электромагнита N , S расположена катушка A . Ось вращения катушки не совпадает с ее магнитной осью, а наклонена к ней под углом. В результате при вращении катушки она совершает еще и качательное движение, что и приводит к наведению в ней э. д. с.

На фиг. 2 в качестве индуцирующей части взят круговой электромагнит, состоящий из катушки C и охватывающего ее кольца F из мягкого железа. Магнитная ось этого неподвижного электромагнита также наклонена по отношению к оси вращения внутренней катушки (такой же, как и в предыдущем случае, на фиг. 1), но в противоположную сторону. Предельными положениями внутренней катушки B при ее вращении являются показанные на чертеже, когда угол между осями катушек имеет наибольшее значение, и положение, при котором оси катушек совпадают (показано пунктиром). Здесь же показан коммутатор D , служащий для выпрямления переменного тока, индуцируемого в катушке B .

На фиг. 3 показана модификация предыдущего случая, заключающаяся в отсутствии у внешней катушки железного кольца F и в том, что коммутатор D включен в цепь внешней катушки, тогда как концы обмотки внутренней катушки выведены на контактные кольца (этот вывод показан отдельно на фиг. 5).

Наконец на фиг. 4 показано устройство катушек для машин большого диаметра, отличающееся только тем, что внутренняя катушка

* См. фигуры к французскому патенту № 148206 (стр. 150).

** См. фигуры к французскому патенту № 148737 (стр. 153). — Ред.

Несколько позже Якоби построил мощную батарею с цинковыми катодами и платиновыми анодами, которая была им использована для приведения в действие электродвигателя на десятивесельной шлюпке. Якоби пришел впоследствии к выводу, что первичные элементы не могут конкурировать в качестве источника тока с электромагнитным генератором, но он продолжал интересоваться возможностью сочетания электродвигателя со вторичными элементами — аккумуляторами, и последняя его оставшаяся незавершенной работа относилась именно к этому вопросу.

Якоби дал толчок развитию исследований по источникам тока в России. Укажу особенно на предложение племянника знаменитого полководца Багратиона, впервые использовавшего засыпку порошкообразных материалов для получения загущенного электролита. В тот же период, в течение которого развивались работы Б. С. Якоби, Э. Х. Ленц и А. С. Савельев положили начало глубокому исследованию поляризационных явлений, имеющих значение для работы химических источников тока.

Работы Якоби были, вероятно, хорошо известны П. Н. Яблочкову. При своем вторичном поступлении на военную службу в январе 1869 г. он был командирован в Техническое гальваническое заведение, в котором пробыл 8 месяцев. Техническое гальваническое заведение, в котором изучались в первую очередь вопросы применения гальванического тока к минному делу и для телеграфии, возникло на основе особой «Гальванической команды» Инженерного ведомства. Команда эта была учреждена в результате работы созданного в 1837 г. «Комитета о подводных опытах», в состав которого входили академики Э. Х. Ленц и Б. С. Якоби и член-корр. Академии наук П. Л. Шиллинг. Как известно, Шиллинг первый еще в 1812 г. применил электрический ток для взрыва мин; другой вариант электрических взрывателей был предложен Якоби, возглавившим в дальнейшем все работы по взрыванию подводных мин гальваническим током.

Таким образом, уже в Техническом гальваническом заведении Яблочков должен был ознакомиться с идеями Якоби. Еще более тесный контакт с русскими физиками и электротехниками установился у Яблочкова во время московского периода его деятельности. В. Н. Чиколев, с которым П. Н. Яблочков встретился, участвуя в подготовке к Всероссийской политехнической выставке в Москве в 1872 г. по поручению Управления Московско-Курской железной дороги, и который ввел его в мир московских электриков, был деятельным участником основанного в 1867 г. Отделения физических наук Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии, активным членом которого и впоследствии председателем был знаменитый физик А. Г. Столетов.

Имя Столетова по справедливости связывается с установлением законов намагничивания железа и открытием явления фотоэффекта, но нужно помнить, что Столетов проявлял также живой интерес к вопросам теории гальванических элементов; так, ему принадлежат интересные соображения о связи между контактными потенциалами и электродвижущими силами. Ассистент А. Г. Столетова Р. А. Колли первый построил гравитационный элемент, в котором разность потенциалов возникает под действием силы тяжести. Колли также впервые указал на значение связи между заряженными частицами и растворителем для течения электродного процесса, блестяще продолжив работы Э. Х. Ленца и А. С. Савельева по теории поляризации.

Особенное значение для последующих электрохимических трудов Яблочкова имела встреча с Н. Г. Глуховым, который вместе с П. Н. Яблочковым участвовал в работах Постоянной комиссии Отдела прикладной физики

Московского политехнического музея. Имя Н. Г. Глухова вошло в историю электрохимии как автора первого технического способа электролиза хлоридов и получения из них хлора, щелочей и водорода*. Как известно, в конце 1873 г. Яблочков и Глухов основали мастерскую физических приборов, работа в которой в основном носила исследовательский характер. Наряду с опытами по дуговым лампам, Яблочков и Глухов уделяли большое внимание электролизу растворов поваренной соли.

Таким образом, теоретическая, а отчасти и экспериментальная подготовка работ Яблочкова по химическим источникам тока имела место в Москве. Этим и объясняется то обстоятельство, что первый французский патент на «электродвижущий элемент» мог быть получен П. Н. Яблочковым 1 декабря 1876 г., т. е. немного позже, чем через год после его приезда в Париж.

Яблочков, ставивший себе задачу создания гальванического элемента, который служил бы полноценным крупномасштабным источником электрической энергии, явился продолжателем дела, начатого Якоби. Яблочков попытался решить ее, конструируя гальванические элементы, в которых электрическая энергия получалась в результате реакций, потребляющих наиболее дешевые материалы, или же обладающие высокой электродвижущей силой при простоте конструкции; *ему принадлежит, таким образом, историческая заслуга развернутой постановки вопроса о непосредственном превращении энергии топлива в электрическую энергию.*

Работа Яблочкова в области химических источников тока развивалась по следующим основным направлениям.

1. *Элементы с отрицательным электродом из угля.* Первые патенты Яблочкова (французский патент 1876 г. № 115828, русская привилегия 1879 г., французский патент 1880 г. № 138696) относятся к элементам, в которых в качестве отрицательного электрода применяется уголь (кокс или искусственный агломерат), в качестве положительного — платина или железо; электролитом служат расплавленная натриевая селитра или другие нитраты, а также сульфаты.

Яблочков в своей статье «Гальванический элемент, в котором расходующий электрод состоит из угля» [Л. 1], следующим образом формулирует задачу, которую он себе поставил: «Уголь, сжигаемый в паровой машине, производит работу, которая, будучи превращена в электричество с помощью магнитоэлектрических машин, дает электричество по гораздо более дешевой цене, чем все химические источники тока, существовавшие до нашего времени. Это соображение толкнуло меня на мысль получать электричество, химически действуя непосредственно на уголь. Но уголь, как каждому известно, не подвергается химическому действию какой-либо жидкости при обыкновенной температуре. Мне пришлось поэтому построить электрохимический элемент с горячей жидкостью».

Цель Яблочкова обладала недостатком, имеющим принципиальное значение. В правильно построенной гальванической цепи химическая реакция протекает только во время прохождения тока, складываясь при этом из процессов, которые протекают на обоих электродах. Так, при работе элемента Даниэля — Якоби на отрицательном электроде металлический цинк

* Патент на электролизер был выдан в Германии в 1879 г. (германский патент № 10039) Ф. Ващуку и Н. Глухову. Последние предложили также синтезировать из продуктов электролиза соляную кислоту в газовом гальваническом элементе и регенерировать таким образом часть электроэнергии. Возможно, что идея газового элемента привлекла внимание Н. Г. Глухова и П. Н. Яблочкова еще во время их совместной работы в Москве.

переходит в ионы цинка Zn^{++} , поступающие в раствор; при этом освобождаются два электрона на каждый атом Zn . На положительном электроде ионы меди Cu^{++} из раствора, присоединяя по два электрона, переходят в металлическую медь, выделяющуюся на поверхности электрода.

В случае разомкнутого элемента каждая из этих реакций должна была бы идти порознь, что невозможно. Действительно, отрицательные заряды, возникающие на металлическом цинке, затрудняют образование положительно заряженных ионов Zn^{++} ; подобным же образом положительные заряды, освобождающиеся на медном электроде, препятствуют разряду положительно заряженных ионов Cu^{++} . Однако если установить между обоими электродами проводящий контакт, то электроны, образующиеся на отрицательном полюсе, могут беспрепятственно переходить на положительный и соединяться там с ионами меди, что обеспечивает возможность протекания химической реакции и превращения химической энергии в электрическую. Положительный электрод элемента Яблочкова не вызывает с этой точки зрения сомнений. Платина или окислы железа, образующиеся на границе между железом и расплавленной селитрой, принимают в расплавленных нитратах высокий положительный потенциал; такие положительные электроды должны работать вполне удовлетворительно. В то же время при выключении тока электрохимическая реакция, протекающая на таком электроде, останавливается. Этого нельзя сказать об отрицательном электроде элемента Яблочкова — угле. Действительно, между раскаленным углем и расплавленной селитрой происходит химическая реакция и без пропуска тока, что приводит к бесполезному окислению угля и восстановлению нитрата в нитрит и углекислые соли. При замыкании цепи часть нитрита или других продуктов восстановления, вероятно, вновь окисляется в нитрат, однако коэффициент полезного использования химической энергии угля по указанной причине должен быть очень мал.

Впервые сочетание *уголь [расплавленные нитраты] платина* в качестве источника тока было предложено Беккерелем [Л. 2]. Беккерель, однако, не пытался дать своему элементу технического оформления, рассматривая его скорее как объект для демонстрационных опытов. В своем курсе электричества и магнетизма он прямо говорит: «Эта пара по причине своего быстрого действия и опасности, которую она представляет, не может иметь никакого применения».

В качестве другого предшественника Яблочкова можно назвать Гора [Л. 3]. Гор наблюдал направление тока, возникавшего при погружении электродов из двух различных металлов или металла-угля в расплавленные среды, и замечает, что сочетание из угля и железа или никеля могло бы дать дешевый и мощный источник электричества. Среди испытанных сред, по Гору, лучшие результаты дала расплавленная смесь из соды, извести и кремнезема. Гор не сделал даже попытки придать своей цепи такую форму, которая позволила бы ее применить хотя бы в качестве лабораторного источника тока; так, электролит в его опытах расплавлялся в фарфоровом тигельке, подогревавшемся газовой горелкой.

Таким образом, *Яблочков был первым исследователем, поставившим себе задачу создать топливный элемент, который можно было бы использовать на практике.*

Яблочков дал ряд интересных конструкций своего элемента, например, такую, в которой уголь просто загружается в сетчатый металлический сосуд.

Многочисленные конструкции отображены в приложениях к французским патентам 1876 и 1880 гг. и русской привилегии 1879 г. Хотя патенты и статьи Яблочкова почти не содержат количественных данных, но характер

предлагаемых конструкций не оставляет сомнений в том, что задача, которая все время стояла перед Яблочковым, заключалась в переходе к большим масштабам превращения химической энергии в электрическую.

Яблочков предложил использовать отходящие газы, содержащие, очевидно, окись углерода, в качестве дополнительного источника энергии, что позволяет дать двоякое применение его «электродвижущему элементу». Для регулирования скорости действия, т. е. образования газа и тока, Яблочков вводит в расплав металлические соли; при этом на положительном электроде при прохождении тока происходит отложение металлов, подобное гальванопластическому.

Значительно позже, в 1896 г., Жаком был предложен элемент, весьма близкий к элементу Яблочкова [Л. 4]. Последнему был посвящен ряд исследований, и одно время делались попытки его практического использования. Так же как в элементе Яблочкова, отрицательный полюс элемента Жака состоит из угля, положительный — из железа, но вместо расплавленной селитры электролитом служит расплавленная смесь $\text{NaOH} + \text{KOH}$, через которую продвигается воздух. Таким образом, хотя элемент Жака появился на 9 лет позже цепи Яблочкова, принципиально он мало от нее отличается; в нем сохранился и основной недостаток последней, а именно: непосредственное соприкосновение отрицательного электрода с окислителем.

Механизм действия элемента Жака был разобран более детально. Как показали Габер и Бруннер [Л. 5], в этом элементе уголь сгорает в присутствии кислорода воздуха с образованием окиси углерода, которая действует на расплавленную щелочь с выделением водорода; последний и является электрохимически активным веществом на отрицательном электроде. Реакция на положительном электроде, по Габеру и Бруннеру, является сложной. Содержащийся в железе марганец растворяется в щелочи в присутствии кислорода воздуха с образованием ионов мanganата MnO_4^{--} . При прохождении тока происходит восстановление этих ионов до ионов MnO_3^{--} , содержащих четырехвалентный марганец, который вновь окисляется воздухом в шестивалентную форму. Правильность последнего объяснения оспаривается, однако, П. Бехтеревым [Л. 6], выполнившим в лаборатории В. А. Кистяковского обстоятельное исследование цепей с расплавленными электролитами.

Элемент Жака в одном отношении уступает цепи Яблочкова, а именно: ценная щелочь превращается при его работе в углекислые соли. Аналогичным недостатком должна обладать цепь Корда $\text{C}|\text{BaO}_2|\text{Pt}$ (1893). Некоторым шагом вперед в этом смысле явилось предложение Баура и Эренберга (1912 г.) еще одной цепи такого же типа: *уголь* | *расплавленные* K_2CO_3 или Na_2CO_3 | *серебро в присутствии кислорода*. В дальнейшем Баур и его сотрудники перешли к цепям несколько иного устройства — с карбонатным электролитом и положительным электродом из окислов железа [Л. 7]. Все эти цепи могут рассматриваться как попытки усовершенствовать первоначальную цепь Беккереля — Яблочкова (название, под которым она обычно упоминается в электрохимической литературе). Варианты этой цепи были предложены и рядом других изобретателей (например, Лангхауз, 1886; Фабинги и Фаркас, 1888). Однако ни одна из этих цепей не нашла до сих пор практического применения.

Теоретически в гальваническом элементе возможно стопроцентное превращение энергии топлива в электрическую энергию; но пока никому еще не удалось построить топливный элемент, который мог бы надежно и длительно осуществлять это превращение в промышленных масштабах с приемлемым

коэффициентом полезного действия и вступить в конкуренцию с динамомашиной, приводимой в движение паровым двигателем или газовой турбиной.

Яблочков предложил еще несколько цепей с применением угля, как например, уголь в соприкосновении с окисью железа (французский патент № 138696, тип 2) или нагретый уголь в железном или медном цилиндре в атмосфере водяного пара (сертификат от 12 апреля 1881 г. к патенту № 138696). Принцип действия этих цепей остается, однако, неясным, поскольку не указано, что здесь является электролитически проводящей средой.

2. Вторая группа патентов Яблочкова относится к применению в качестве отрицательного электрода металлического натрия или калия (французский патент 1882 г. № 149810, 1-й и 2-й дополнительные сертификаты к нему, английский патент 1883 г. № 3172). Вот как Яблочков излагает сущность своего предложения [Л. 8].

«Известно, что если металл подвергается окислению, то при этом явлении получается электрический ток; кроме того, некоторые металлы, как калий, натрий и вообще металлы этой группы, окисляются на воздухе. До сих пор при построении гальванических элементов всегда комбинировали окисляющийся металл, возбуждающую соль или кислоту и еще другой электрод, изготовленный из инертного вещества. У меня появилась мысль воспользоваться способностью окисляться на открытом воздухе, которой обладают упомянутые металлы, чтобы их применить в качестве отрицательных электродов для электрических элементов; не нужно больше ни соли, ни кислоты, а сам воздух играет роль возбuditеля, окисляя металл — калий, натрий или иной. Таким образом я осуществляю элемент без жидкости.

Чтобы использовать с наибольшим возможным эффектом такое окисление калия, натрия или иного металла и в то же время обеспечить генерирование электрического тока, я зажимаю натрий рядом с углем, разделяя обе пластины листком бумаги или другой тонкой прослойкой, пористой или гигроскопической. Кроме того, я допускаю на металл для его окисления только действие воздуха, проходящего через уголь; остальная поверхность натрия защищается лаком или другой изолирующей пленкой. Воздух может легко проходить сквозь уголь, так как последний имеет пористую структуру».

Окислителем в натриевом элементе Яблочкова является, таким образом, уже не нитрат, а кислород воздуха. Верная и технически прогрессивная идея использования на положительном электроде в качестве электрохимически активного вещества газообразного кислорода легла в основу всех дальнейших работ Яблочкова по источникам тока. Представления Яблочкова о механизме действия натриевого элемента были, однако, не совсем правильными. Как и ранее, Яблочков считал, что для действия описанного элемента необходимо непосредственное окисление материала отрицательного электрода. В действительности при токообразовании прямое окисление натрия кислородом воздуха нужно только для того, чтобы образовавшийся в присутствии влаги воздуха раствор едкого натра пропитал бумагу и сделал ее проводящей.

При работе элемента кислород воздуха ионизируется на поверхности угля, играющего роль воздушного электрода, и образует ионы гидроксила OH^- , в то время как натрий переходит в ионы Na^+ на отрицательном электроде. Необходимая влага поглощается из воздуха. Непосредственное окисление натрия кислородом не только не нужно, но и вредно.

Исправления требуют и некоторые другие указания Яблочкова. Согласно Яблочкову, «наибольшая часть едкого натра от присутствия азота воздуха

в порах угля превращается в азотнокислый натрий». В действительности азот в этих условиях электрохимически совершенно инертен, на что указывает П. А. Флоренский [Л. 9]. Возможно, что Яблочков активировал угольные электроды обработкой в азотной кислоте, о чем он говорит в последующих патентах. Сомнительно также указание о возможности использования натриевого элемента в качестве аккумулятора, так как натрий нельзя выделить электролизом из водного раствора щелочи, не разложив предварительно током большую часть воды. Пропускание тока в обратном направлении вызывало скорее всего улучшение действия угольного воздушного электрода, ослабевавшее с течением времени.

Яблочков указал ряд разнообразных конструкций натриевого элемента например с использованием зерненого угля. Для усиления действия отрицательного электрода он рекомендует поверхностную амальгамацию натрия ртутью и добавление к натрию фосфора, что должно предотвращать образование на его поверхности корки из едкого натра и карбоната. Яблочков говорит также о добавлении других металлов к натрию и патентует электролизер, в котором можно одновременно получать натрий и алюминий (французский патент 1883 г. № 153145). Весьма вероятно, что эти металлы он предполагал применить в качестве материала катода.

Недостатком натриевого элемента Яблочкова является его плохая сохранность, с которой Яблочков борется, предлагая хранить его в масле, смываемом затем спиртом; другой недостаток — необходимость некоторого промежутка времени для образования токопроводящего слоя, так что для облегчения пуска приходилось погружать натриевый элемент в алкоголь или обертывать его влажной бумагой.

Несмотря на указанные недостатки и на очевидную экономическую невыгодность применения натрия, добытого путем электролиза, в качестве материала электрода в источнике тока, служащего для получения дешевой электрической энергии, *серия работ Яблочкова по натриевому элементу имеет большое значение. Необходимо в первую очередь отметить, что предложение натриевого элемента дает основание к признанию за Яблочковым приоритета в ряде направлений, по которым в дальнейшем реально развивалась промышленность источников тока.*

Как указывает французский исследователь Фери [Л. 10], *элемент Яблочкова был первым, в котором использовался щелочной электролит. Это был также первый элемент, в котором был использован в качестве материала катода металл с меньшим эквивалентным весом и более электрохимически активный, чем цинк**. Работы по натриевому элементу дали толчок развитию проблемы создания источников тока высокой удельной мощности, и некоторые идеи, вложенные в них Яблочковым, заслуживают внимания и в наше время.

Самому изобретателю они, однако, чуть не стоили жизни: во время одного из опытов с натрием произошел взрыв гремучего газа**.

3. Яблочков уделил значительное внимание третьей группе своих работ, посвященных созданию так называемого автоаккумулятора или регенеративного элемента (немецкий патент 1885 г. № 32399, английский патент 1885 г. № 13922, французский патент 1884 г. № 164896, русская привилегия 1892 г.). «Занимаясь в течение длительного времени поисками простого и дешевого

* В том же 1882 г. был выдан немецкий патент Бернштейну на элемент с амальгамой натрия [Л. 11]. При использовании последней, однако, теряются преимущества, связанные с малым эквивалентным весом натрия.

** См. воспоминания М. Н. Яблочковой на стр. 330.

гальванического элемента, я составил сначала элемент, — говорил Яблочков [Л. 12], — в котором служащий в качестве горючего металл подвергается непосредственному действию кислорода воздуха. Этот аппарат, обладавший достоинством, обладал вместе с тем и недостатком; его нельзя было остановить, не устранив его соприкосновения с воздухом. Я предполагал сначала уменьшить это неудобство, присоединяя к элементу аккумулятор, накапливающий энергию; это сочетание требовало одновременного применения двух аппаратов. Мне удалось избежать это осложнение, построив новый элемент, с тремя электродами.

Автоаккумулятор Яблочкова — трехэлектродный элемент, составленный из легко окисляемого металла (например, натрий, цинк, железо); тела, менее окисляемого и способного поляризоваться, т. е., по Яблочкову, собирать водород (например, свинец, уголь), и вещества, способного собирать кислород (например, уголь). Простейший образец автоаккумулятора был построен следующим образом. В плоский свинцовый сосуд или сосуд из парафинированного угля помещались кусочки окисляемого металла. Сосуд заполнялся до краев пористой массой, например древесными опилками. Электролитом служила щелочь, образующаяся за счет влаги воздуха в случае натрия, или раствор хлористого кальция. На поверхность пористой массы клались трубки из пористого угля. Ряд других конструкций автоаккумулятора описан в патенте Яблочкова.

Принцип действия автоаккумулятора, по Яблочкову, заключается в следующем. При действии пара из первого и второго электродов (натрий-уголь) промежуточный электрод заряжается местными токами, которые его поляризуют; иными словами, происходит выделение водорода, накапливающегося на втором электроде. Возникший таким образом водородный электрод вместе с третьим телом, накапливающим кислород и играющим роль кислородного электрода, образует водородно-кислородную электрическую пару, дающую электрический ток за счет окисления водорода кислородом.

Изложенная схема действия этого элемента не может быть, однако, правильной, на что обратил внимание уже автор заметки об автоаккумуляторе Яблочкова в журнале «Электричество» [Л. 13]. Электродвижущая сила газового элемента должна была бы иметь постоянную величину, независимо от выбора легко окисляющегося металла. В действительности она варьирует между значением 1,1 в, которое наблюдается в случае железа, и 2,2 в для амальгамы натрия*. Последняя величина, кроме того, значительно превосходит теоретический предел электродвижущей силы газового элемента (1,23 в). Наконец материалы, предлагаемые Яблочковым для второго электрода, вообще не могут служить в качестве водородного электрода, так как на поверхности свинца и угля не происходит перехода водорода в ионизированное состояние. В действительности, второй электрод является не собирателем водорода, а только переносчиком потенциала первого электрода. В коротко замкнутой паре из первого и второго электродов потенциалы обоих электродов выравниваются и второй электрод приобретает потенциал, в большей или меньшей степени приближающийся к потенциалу первого. При замыкании второго электрода на третий могут быть получены кратковременные повышенные плотности тока, так как на втором электроде с развитой поверхностью накапливается некоторое количество электриче-

* На выставке Французского физического общества 1886 г. демонстрировалась батарея из 12 последовательно соединенных автоаккумуляторов Яблочкова, которые давали 22 в и 1,5 а [Л. 17]. К сожалению, подробности их конструкции не указаны.

ства. В этом смысле второй электрод может играть роль буферной емкости, позволяющей аккумулировать заряды, и применение его в известных случаях может быть целесообразным.

К сожалению, сравнительных данных о возможной величине токоусема с электродов типа первого электрода Яблочкова, при участии второго и без его введения, не имеется. Расчет показывает, однако, что полезный эффект не может быть очень велик. Нужно, кроме того, заметить, что применение угольного электрода в качестве материала для сложного отрицательного полюса в комбинации с сильно отрицательным цинком и особенно с натрием нецелесообразно, так как при потенциале цинка и натрия на поверхности угля должен выделяться из водного электролита свободный молекулярный водород, который уже не может быть использован для электрохимического процесса, что приводит к увеличению бесполезной траты натрия и цинка. Профессор Д. А. Лачинов, автор первой в мире установки для электролиза воды под давлением, в своем заключении не без некоторого основания определил теоретические рассуждения патента «как неопределенные и неясные».

Несмотря на существенные недостатки предложенной схемы, в *этих работах Яблочков первый предложил для разделения катодного и анодного пространства деревянные сепараторы, получившие впоследствии столь широкое применение в свинцовых аккумуляторах*. Деревянному сепаратору, который должен был предотвратить попадание металлических солей на уголь и загрязнение последнего, Яблочков придал форму пористого сосуда (французский патент 1888 г. № 189453).

Одним из факторов, лимитирующих применение цинковых катодов в ряде электролитов, является образование плотно пристающих корок из окиси цинка. Для борьбы с этим явлением *Яблочков предлагает вместо обычного амальгамирования применять лужение цинка, находя, что окись цинка пристает к олову меньше, чем к ртути. Это интересное указание Яблочков заслуживает проверки*.

4. В своих работах, как связанных с проблемой автоаккумулятора, так и не связанных с ней, Яблочков неоднократно возвращался к *газовому элементу*. Как я уже упоминал, сего точки зрения и автоаккумулятор являлся своеобразным газовым элементом, в котором водород генерировался во вспомогательной цепи. Яблочков предлагает также газовый элемент, основанный «на применении электродов, поляризация которых достигается, так сказать, механически — путем подвода сжатого газа, собирающегося в порах электродов» (французский патент 1887 г. № 187139). Термин «механическая поляризация» вряд ли удачен, так как электрохимическая активность газа делается возможной только благодаря адсорбционному процессу, представляющему по существу химическую реакцию между газом и поверхностью металла, но *предложение об использовании газов под давлением для повышения эффективности газовых электродов бесспорно правильно и, вероятно, сыграет еще свою роль в дальнейшем развитии этого вопроса*.

Яблочков сравнивает различные сорта углей (газовый и обычный кокс и др.) и предлагает многочисленные варианты расположения углей, а также вводит в них вещества, являющиеся переносчиками кислорода; детально рассматривается им с этой точки зрения азотная кислота. Последняя, будучи введена в угольный электрод, восстанавливается при прохождении тока до окислов азота, которые выделяются в газообразном состоянии.

Яблочков предлагает «электрический элемент с конденсацией азотистых паров» (французский патент 1891 г. № 214070). В этом элементе окислы

азота, «встречая в верхних слоях угля сгущенный кислород воздуха, превращаются в азотную кислоту, которая опускается в сосуд и таким образом непрерывно регенерируется; таким путем достигается увеличение эффективности положительного электрода, экономия азотной кислоты и поглощение вредных газов». Идея Яблочкова об использовании окислов азота подверглась критике со стороны эксперта Лачинова. Согласно проф. Д. А. Лачинову, «мысль автора о том, что пластинка, пропитанная азотной кислотой, имеет повышенную поглощательную способность относительно кислорода воздуха, есть недоразумение: азотная кислота повышает электроположительный характер угольной пластины и деполяризует ее».

В действительности роль азотной кислоты, вероятно, была двоякая. Реакция между окисью азота и кислородом воздуха, рассматриваемая Яблочковым, несомненно идет на поверхности угля; не ясно, однако, достаточно ли ее скорость, чтобы восполнить потерю кислорода вследствие восстановления азотной кислоты при прохождении тока. Независимо от этого, *идея о введении в угольный электрод соединений переменной валентности, могущих служить переносчиками кислорода, сохраняет свое значение и в наше время.*

Первый газовый элемент был построен Грове в 1839 г.; в качестве материала как для отрицательного, так и для положительного электродов в нем использовалась платина. Этот элемент имел только научное значение. В свое время вызвал интерес элемент Мэша [Л. 14] (1879), в котором отрицательным электродом служил цинк, а на положительном использовался кислород воздуха. Однако в качестве материала этого электрода Мэш применял платинированный уголь, что делало невозможным его широкое использование. *Развитие техники элементного дела показало правоту Яблочкова, отказавшегося от использования платины и последовательно ориентировавшегося на пористые угли.*

Кислородный угольный электрод, или, как обычно говорят, угольный электрод «воздушной деполяризации», был впервые внедрен в практику элементного дела Фери в связи с недостатком широко применявшейся в качестве материала положительного электрода перекиси марганца во Франции во время империалистической войны. За элементом Фери последовал ряд других аналогичных элементов, которые получили широкое распространение. Фери, как видно из его книги [Л. 10], был знаком с работами Яблочкова.

Хотя Яблочков в своих работах по химическим источникам тока и исходил часто из неправильных теоретических представлений, *историческая заслуга его в этой области исключительно велика. Именно Яблочковым была впервые широко поставлена задача о прямом превращении химической энергии топлива в электрическую; намечены основные направления, по которым может идти развитие топливного элемента и элементов с высокой удельной мощностью; внесены технические предложения, относящиеся к их формированию, в ряде случаев сохраняющие свое значение и в наше время.*

Выдвинутой Яблочковым проблемой топливного элемента занимались такие ученые и изобретатели, как Нернст, Габер, Юнгнер, Монд. Несмотря на это, она до сих пор не разрешена, но продолжает быть предметом научно-технического исследования. Весьма возможно, что в определенных случаях, например в сочетании с подземной газификацией угля, топливный элемент в конце концов найдет свою область промышленного использования. Ценный вклад в развитие этой проблемы в последнее время был сделан советскими исследователями П. М. Спиридоновым и О. К. Давтяном [Л. 15 и 16].

Советские исследователи и инженеры, успешно разрешающие проблемы

химических источников тока и развивающие эту отрасль промышленности, должны со вниманием изучать наследие славного русского изобретателя Павла Николаевича Яблочкова; в этом наследии они найдут еще много ценных идей и технических предложений для дальнейших исследований в этой области.

ЛИТЕРАТУРА¹

1. П. Яблочков. Pile, dans laquelle l'électrode, attaquée est du charbon. *Comptes rendus*, 85, 1052 (1877); стр. 12—13 настоящего издания.
2. A. C. Becquerel et E. Becquerel. *Traité d'électricité et de magnétisme*. Paris, 1855, p. 183—186.
3. G. Gore. *Phil. Mag.* (4), 27, 446, (1864).
4. W. W. Jacques. Англ. патент № 4788 (1896), герм. патент № 92327.
5. F. Haber, L. Brunner. «*Zeitschr. Elektrochem.*», 10, 697 (1904).
6. П. Бехтерев. «*Zeitschr. Elektrochem.*», 17, 851, (1911).
7. См. обзор Е. Баур, I. Tobler. *Brennstoffketen* «*Zeitschr. Elektrochem.*», 39, 169 (1933).
8. П. Яблочков. Французский патент № 149810 (1882).
9. П. А. Флоренский. Заслуги П. Н. Яблочкова в элементном деле «*Электричество*», 505 (1926).
10. Ch. Féry, Ch. Cheneveau, G. Paillard. *Piles primaires et accumulateurs*; Paris, 1925, p. 277.
11. Bernstein. Герм. патент № 23906 (1882).
12. П. Яблочков. Sur une pile nouvelle dite-autoaccumulateur. *Comptes rendus*, 100, 1214 (1885); стр. 47—49 настоящего издания.
13. Новый элемент г. Яблочкова (Автоаккумулятор). «*Электричество*», № 6, стр. 73 (1885).
14. Описание элемента Мэша (Maïche), у Féry, Cheneveau, Paillard, p. 159—169.
15. Описание газового элемента П. М. Спиридонова у А. Фрумкина. «*Сов. наука*», № 3, стр. 37—56 (1941).
16. О. К. Давтян. Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. Изд. АН СССР, 1947.
17. «*Electricien*», № 10, 285 (1886).

¹ К статье А. Н. Фрумкина.