

Из истории электротехники

Работы Б. С. Якоби в области химических источников тока

На первом месте среди электрохимических работ выдающегося русского физика и электротехника академика Бориса Семеновича Якоби (21.9.1801—10.3.1874) стоит открытие гальванопластики, положившее начало развитию прикладной электрохимии. Однако открытие гальванопластики было хотя и крупнейшим, но не единственным достижением Якоби в области электрохимии. Велики его заслуги и в развитии химических источников тока. Эти два цикла работ Якоби были тесно между собой связаны; как известно, именно наблюдения над медноцинковым элементом и привели Якоби к изучению процесса электроосаждения меди.

Толчок к появлению первой работы Якоби в области источников тока [Л. 1] дала дискуссия вокруг так называемой кислородной цепи Беккереля. Беккерель описал в 1835 г. [Л. 2] гальванический элемент, состоящий из двух платиновых электродов, из которых один соприкасался с концентрированной азотной кислотой, другой — с концентрированным раствором едкого кали; обе жидкости были разделены глиняной диафрагмой. Беккерель предполагал, что реакцией, обеспечивающей возникновение тока в этом элементе, является нейтрализация кислоты щелочью, при соприкосновении которых кислота заряжается положительно, а щелочь — отрицательно. Взгляды Беккереля подверглись критике со стороны Мора. Мор, ссылаясь на опыты Фарадея, выражал сомнение в возможности возникновения тока при соединении кислоты со щелочью. Мор указывает, что цепь, аналогичная цепи Беккереля, в которой, однако, вместо азотной кислоты взята серная, не обнаруживает гальванического действия. Работа Мора [Л. 3] вызвала резкий ответ Якоби. Якоби подтвердил опыты Беккереля и подверг тщательной проверке наблюдение, согласно которому при работе цепи Беккереля на ее отрицательном полюсе (т. е. на платине, погруженной в щелочь) выделяется газообразный кислород.

Как мы сейчас знаем, утверждения Беккереля были лишь частично правильны. Можно, действительно, построить цепь, в которой реакция нейтрализации кислоты щелочью служила бы источником электрической энергии. Однако разность потенциалов, наблюдаемая между электродами такой цепи, возникает не в месте соприкосновения кислоты и щелочи; она определяется тем, что при соприкосновении платинового электрода с кислым раствором он заряжается более положительно, чем при соприкосновении со щелочным. В этом смысле механизм действия цепи Беккереля впервые был правильно истолкован современником Якоби русским академиком Э. Х. Ленцем (12.2.1804—10.2.1865), связавшим его с «модифицирующим действием кислоты и щелочи на платиновые пластинки». Кроме того, суммарный процесс в цепи Беккереля не заключается просто в нейтрализации азотной кислоты щелочью с получением соответствующей соли — он сопровождается одновременным ее восстановлением с выделением свободного кислорода на другом электроде.

Вопросы эти, имевшие большое значение для теории гальванических цепей, однако, не надолго остановили внимание Якоби. Гальваническая цепь интересовала Якоби как практический источник тока, который можно было бы использовать в сочетании с электродвигателем, и он обратился к наиболее постоянным и эффективным цепям и в первую очередь к медноцинковому элементу, в котором он полагал найти решение поставленной задачи. В письме к Ленцу «О пользе камерного столба»¹ он говорит: «Для успеха моих усилий привести электромагнитизм к практическому использованию, гальваническая цепь является, конечно, жизненным вопросом, который теперь, как мне кажется, успешно разрешен...» [Л. 4].

Хотя Якоби и ставил себе совершенно определенные практические задачи, предложения его, относящиеся к химическим источникам тока, свидетельствуют о глубоком продумывании механизма их действия, в понимании кото-

рого он значительно опередил своих современников. Наличие связи между возможностью получения электрического тока из гальванической цепи и протеканием в ней химической реакции было ясно многим ученым во времена Якоби. Впервые указал на нее Риттер; особенно четко связь эта была сформулирована Фарадеем. Однако в вопросе о том, каким образом должна быть составлена гальваническая цепь для того, чтобы эта химическая реакция была рационально использована, ни в работах Риттера, ни в работах Фарадея не было необходимой ясности.

Ценный вклад в исследование этого вопроса внес Борис Семенович Якоби. Соображения Якоби изложены им в рукописи 1840 г. «Гальванопластика или способ по данным образцам производить медные изделия из медных растворов с помощью гальванизма» [Л. 5]. Якоби разбирает сначала явления, происходящие в элементе, составленном из медной и цинковой пластинок, погруженных в серную кислоту.

«Простая цинковая пластинка и без содействия меди растворяется в кислоте, и всем известно, что это приписывают процессу химическому. Здесь вода, которою кислота была разведена, разлагается посредством цинка на составные свои части — водород и кислород. Последний соединяется с цинком и заставляет его растворяться в серной кислоте, образуя с нею цинковый купорос. Но первый, т. е. водород, делается свободным и может отделяться. То же самое происходит и при гальваническом действии, но с тою разницей, что составные части воды появляются не вместе у одной и той же пластинки, но отдельно, таким образом, что кислород, как и в первом случае, поглощается цинковой пластинкой, а водород появляется на поверхности медной пластинки, и так как с нею соединиться не может, то и отделяется в свободном состоянии».

Если цинковую пластинку амальгамировать, то прямое воздействие кислоты на нее прекращается, и водород на ней не выделяется; однако, если такую «нартученную» пластинку погрузить вместе с медной пластинкой в кислоту, соединив их проволокой, то по проволоке потечет ток, на медной пластинке будет выделяться водород, а цинковая пластинка будет растворяться в кислоте.

«Опытами дознано, что сила таковых действий (т. е. действий гальванического тока — А. Ф.) находится в точнейшем отношении с количеством водорода, отделяющегося у медной пластинки. Количество же водорода, отделяющегося у цинка, насколько не служит к увеличению гальванической силы; напротив того, оно еще некоторым образом ослабляет эту силу. Если в состав гальванического столба будет входить, вместо нартученного цинка, обыкновенный цинк, то здесь будет происходить сложное действие; цинк будет растворяться, и помощью химического, и помощью гальванического процессов. Но сильное шипение и скорое растворение цинка, здесь происходящее, отнюдь не должны быть принимаемы за меру силы, ибо то только количество цинка соответствует произведенной гальванической силе, которое растворяется помощью соединения меди с цинком; количество же цинка, само по себе растворившееся, здесь никакого участия не принимает, а потому и может быть почитаемо совершенно потерянным, по крайней мере относительно гальванического действия, которое произвести желают».

Тот факт, что непосредственного взаимодействия цинка с кислотой совершенно не нужно, приводит Якоби к важному выводу о возможности замены кислоты, соприкасающейся с цинком, нейтральным раствором: «...если вместо кислот будут взяты растворы солей, например, поваренной, глауберовой соли, нашатыря и т. п., в таком случае цинковая пластинка, хотя бы и ненартученная, сама по себе не претерпевает никакого изменения, и может иметь потерю в весе тогда только, когда будет соединена с медною пластинкою. И эта потеря в весе будет находиться в прямом содержании с количеством водорода, отделяющегося у медной пластинки, или с произведенною гальваническою силою».

Использование нейтрального электролита позволяет, таким образом, отказаться от амальгамирования цинкового электрода. Из рассуждений Якоби с полной опреде-

¹ Якоби пользуется этим термином (Kammersäule) для обозначения медноцинковой цепи, которая в отличие от столба Вольта была разделена пористой перегородкой на два отделения (камеры).

ленностью следует, что раствор у отрицательного полюса может и не быть кислотой, так как выделение водорода у этого электрода не только бесполезно, но и вредно. Этот важный вывод Якоби применил к медноцинковому элементу с двумя электролитами. Причины, заставившие его перейти к таким элементам, указаны в названном выше его руководстве: «... гальванические снаряды, о которых говорим, состоящие из цинка, меди и кислоты, не могут быть с пользою употреблены для технических или многих учебных предначертаний, потому что они в действии своем весьма непостоянны, и именно сила их после кратковременного употребления уже значительно ослабевает. Чтобы устранить это неудобство, употребляют в новейшее время такие гальванические снаряды, у которых оба разнородные металлы находятся погруженными не в одной, но в разных жидкостях, отделенных одна от другой скважистыми перегородками, пропускающими сквозь себя электрический ток...»

«В одном отделении, наполненном слабою кислотою или соляным раствором, помещена цинковая пластинка; в другое отделение, где находится медная пластинка, наливается раствор медного купороса или какой-нибудь другой медной соли. Обе пластинки соединяются проводником и в таком виде образуют гальваническую цепь. В начале этой статьи было замечено, что в обыкновенных снарядах, коль скоро цепь будет замкнута, у медной пластинки отделяется водородный газ, а цинк растворяется в кислоте. Растворение цинка происходит и в новых снарядах; но водородный газ здесь не освобождается, а служит для восстановления меди из ее раствора в металлическое состояние и для осаждения ее на поверхности медной пластинки. Устроенные таким образом снаряды имеют то великое преимущество, что они гораздо постояннее обыкновенных снарядов и могут целые дни и даже недели находиться в непрерывном постоянном действии».

Представление Якоби о том, что выделение меди на положительном полюсе происходит вследствие восстановления медной соли водородом, неправильно, хотя и было общепринятым в то время. Подобным же образом растворение цинка на отрицательном полюсе рассматривалось как соединение с кислородом воды. В действительности на отрицательном полюсе металлический цинк переходит в ионы цинка, а на положительном полюсе «гальванического снаряда» происходит не выделение водорода, а разряд ионов меди с присоединением отрицательных зарядов и выделением металлической меди. Последняя реакция идет значительно легче, чем образование молекулярного водорода, в чем и заключается преимущество сравнения растворов медных солей в качестве электролита, соприкасающегося с положительным электродом.

Даниэль [Л. 6] не дошел до правильного понимания механизма действия медноцинкового элемента. Как говорит В. Оствальд в «Истории электрохимии»: «Даниэль не удалось сделать последний решительный шаг, несмотря на то, что он был очень близок к нему. Он заметил, что его элемент может в течение долгого времени работать с одним и тем же количеством серной кислоты. Но последний вывод, что никакой серной кислоты вообще не нужно, не был им сделан». Якоби, разрабатывавший эту проблему независимо от Даниэля, впервые правильно объяснил роль электролитов в медноцинковом элементе, предложив замену серной кислоты раствором хлористого аммония и устройство элемента, обеспечивавшее снижение его внутреннего сопротивления. Б. С. Якоби является, таким образом, соавтором цепи, которая в настоящее время справедливо именуется элементом Даниэля — Якоби.

В поисках источника тока, который мог бы быть использован в его опытах, Якоби, однако, не остановился на медноцинковом элементе. В 1839 г. Грове предложил новую цепь из платины, концентрированной азотной кислоты, разбавленной серной кислоты и цинка. Якоби подверг эту цепь тщательному исследованию [Л. 7] и нашел, что ее э. д. с. значительно превосходит э. д. с. медноцинковой цепи, а внутреннее сопротивление значительно меньше. Большой интерес представляет выбор тех условий, в которых Якоби считает правильным проводить сравнение обеих цепей. Якоби выводит сначала формулу, связывающую с помощью закона Ома ток i с параметрами, характеризующими цепь. Обозначим через s общую поверхность

электродов батареи, в которой все элементы включены последовательно, через n — число элементов, через λ — внутреннее сопротивление элемента на единицу поверхности, через L — внешнее сопротивление в цепи и через E — э. д. с. элемента. Тогда внутреннее сопротивление каждого элемента равно $\frac{\lambda}{s/n}$ и, следовательно,

$$i = \frac{nE}{\frac{\lambda n}{s/n} + L} = \frac{Ens}{n^2\lambda + Ls}.$$

Выведенное уравнение не учитывает поляризации электродов источника тока при прохождении тока.

Из этого соотношения вытекает, что ток максимален, когда $\frac{n^2\lambda}{s} = L$, т. е. когда внутреннее сопротивление батареи равно внешнему. Отсюда $n = \sqrt{\frac{Ls}{\lambda}}$; мы получаем,

таким образом, соотношение, указывающее, как выгодно всего выбрать число элементов в батарее, чтобы получить максимальный ток при заданных общей поверхности электродов и внешнем сопротивлении. Ток этот равен

$$i_{\text{макс}} = \frac{E}{2} \sqrt{\frac{s}{\lambda L}};$$

отношение максимальных токов, которые могут быть получены с двумя разными цепями при одинаковом L , позволяет сравнить их эффективность. Якоби приходит к выводу, что в качестве материала анода шесть квадратных футов платины могут заменить в гальванической цепи сто квадратных футов меди.

Батареи из элементов Грове были использованы Якоби для его знаменитых опытов со шлюпкой, снабженной электродвигателем. В письме к Фарадею Якоби сообщает: «Опыты прошлого года в соединении с последними усовершенствованиями батареи дают такой результат, что для получения одной лошадиной силы (как ее считают для паровой машины) необходима батарея с 20 кв. футами платины, распределенными соответствующим образом, однако, я надеюсь, что мне удастся получить те же результаты с 8—10 кв. футами платины» [Л. 8].

Наиболее широкая постановка проблемы гальванических элементов содержится в сообщении Якоби в Академии наук 7.1. 1842 г. «О моих электромагнитных работах 1841 г.» [Л. 9]. Якоби ставит вопрос о полезном действии гальванической батареи и электромагнитной машины: «Какое максимальное количество механической работы можно получить при электролитическом растворении заданного количества цинка?» Якоби считает, что в случае паровой машины этот верхний предел может быть точно определен (приводимый им расчет дает величину работы, которая может быть получена в случае испарения воды при 100°, и указывает: «иметь возможность численно выразить такой предел или хотя бы с уверенностью знать о его осуществлении, является неопределенным выигрышем для такого рода исследований, которые без этого повисли бы в воздухе и были бы лишены почвы...»; «...в ходе явлений, в которых тепло делается источником механической работы, нет ни одного разрыва, не появляется ничего мистического...»; «Совершенно иначе обстоит дело с электромагнитными машинами; форма явлений в этом случае проста, но агит, с которым имеешь дело, покрыт густым мраком. Ведь мы же не знаем, что является при гальваническом действии причиной или следствием? Является ли растворение этого атома цинка необходимою или же мешающею обстоятельством? Тепло говорит с нами разнообразнейшими способами, мы видим, чувствуем и измеряем, как и с какой силой оно приводит в движение молекулы тел, но молчаливо и неподвижно, как могилы, магнитное железо».

При попытках найти механическую работу, которую можно получить при растворении данного количества цинка, Якоби приходит к выводу, что определения эти не имеют абсолютного значения — «...факт, который особенно удивил наших коллег химиков». А именно: «тот же атом цинка может производить различное количество механической работы в зависимости от того, растворяется ли он в цинково-медной или цинково-платиновой батарее. В последнем случае, например, работа эта почти в $1\frac{3}{4}$ раз

больше, чем в первом; вообще же она изменяется так же, как электродвижущая сила металлов, применяемых в батарее. Большинство до сих пор известных проявлений гальванического тока пропорциональны ему; здесь имеется первое исключение». Рассуждение Якоби замечательно как первая постановка вопроса о величине максимальной работы, которую можно получить от химического источника тока.

Статья заканчивается характерной для Якоби фразой: «...нужно прочно держаться одного фундамента — это фундамент научного развития. Дайте нам только время; к сожалению, если астрономы имеют возможность создавать себе научные памятники для отдаленного будущего, настоящее с жадностью ожидает наших детей, чтобы поглотить их, как только они выйдут из материнского чрева».

Одно из последующих наблюдений Якоби сыграло роль при дальнейшем развитии теории электродных потенциалов. Якоби показал, что обычный знак э. д. с. в цепи, состоящей из серебра и меди и даже из серебра и цинка, может быть изменен на обратный, если серебро поместить не в раствор азотнокислого серебра, а в раствор цианистого калия. Иначе говоря, металлы более благородные в присутствии цианистых солей ведут себя как бы менее благородными [Л. 10]. Как известно, изменение порядка расположения металлов в ряду напряжений в присутствии цианистых солей и других комплексобразующих электролитов было впоследствии использовано В. Нернстом в качестве аргумента в пользу его теории электродных потенциалов.

Последние исследования Якоби в области химических источников тока относились уже не к первичным, а к вторичным элементам — аккумуляторам. Якоби считал, что последние удобнее использовать для приведения в действие электродвигателя, чем первичные элементы, хотя и указывает, что это не может привести к выигрышу работы: «...при превращении тепла в механическую работу, механический эквивалент тепла не может быть превзойден ни при каких обстоятельствах, что строго установлено с помощью различных опытов. Если предположить, что при превращении химических процессов батарей в теплоту и механическую энергию существует аналогичный эквивалент, правда не строго установленный, то при применении вторичной батареи нельзя получить большего полезного действия, чем при непосредственном применении первичной батареи» [Л. 11].

Якоби была сделана первая попытка использовать вторичные источники тока в практических целях: «Уже 25 лет тому назад мною было предложено применение контрбатарей, возникающей в результате поляризации, которую следовало использовать для телеграфных подводок в тех случаях, когда изоляция была или слишком хороша или недостаточна» [Л. 12]. Контрбатарея Якоби имела, однако, платиновые электроды, на которых можно накопить лишь небольшое количество электричества; позже, в опытах 1870 г., Якоби «...по предложению г-на Планте из Парижа, выбрал свинцовые пластины, погруженные в крепкую серную кислоту уд. в. 1,3...»

Вторичным источникам тока была посвящена и последняя, оставшаяся незаконченной работа Якоби.

Работы Якоби по источникам тока дали толчок развитию этой области электрохимии в России и привели к появлению ряда оригинальных исследований. Так, Багратион, племянник героя Отечественной войны, первый предложил загущение электролита путем засыпки его порошкообразной массой, получившее широкое применение в практике элементного дела [Л. 13]. Влияние Якоби сказалось и на работах выдающегося электротехника и изобретателя П. Н. Яблочкова [Л. 14].

Якоби не только внес ряд новых идей в область химических источников тока, но значительно повысил также уровень техники измерения количества электричества, э. д. с. и внутреннего сопротивления гальванических элементов. Якоби обнаружил источник ошибки в вольтметре, в котором количество электричества определялось по объему выделяющегося гремучего газа, связанный с обратной реакцией образования воды на поверхности платиновых электродов [Л. 15]. Якоби указывает, что активность платиновых электродов зависит от чистоты металлической

поверхности, увеличивается при платинировке электродов и исчезает, если кислород и водород выделяются не одновременно, а порознь с помощью вспомогательного электрода. Вопрос о зависимости каталитической активности платиновых электродов по отношению к гремучему газу от условий поляризации подвергался изучению в работах ряда советских исследователей; однако наблюдения Якоби, повидимому, никогда не были подвергнуты систематической проверке с применением современных физико-химических методов, что представило бы бесспорный интерес. В связи с неточностью указанного объемного метода Якоби впервые предложил использовать для определения количества электричества реакцию электроосаждения металла (меди из раствора CuSO_4) [Л. 16].

Для определения э. д. с. и внутреннего сопротивления гальванических элементов Якоби построил специальный прибор — вольтамперметр [Л. 17], усовершенствованный Ленцем и Нернстом. Вольтамперметр представляет собой переменное сопротивление из тщательно прокалиброванной платиновой проволоки, намотанной на мраморном цилиндре. Один конец проволоки был присоединен к латунной оси цилиндра, которая соединялась с одним из полюсов исследуемого источника тока; провод от другого полюса источника тока подводился к подвижному контакту в виде колесика, скользящего по проволоке при вращении цилиндра.

Положение колесика могло быть определено с большой точностью. Якоби показал, каким образом с помощью вольтампера может быть найдено отношение внутренних сопротивлений и э. д. с. двух гальванических элементов. Метод Якоби не требовал знания зависимости величины отклонения магнитной стрелки от тока, что было весьма важно при использовании существовавших в то время измерительных приборов. Якоби указывает на сходство между схемой вольтампера и схемой мостика, почти одновременно предложенной Уитстоном. Впоследствии Якоби предложил более точный прибор — ртутный вольтамперметр, в котором переменное сопротивление состояло из двух платиновых проволок, концы которых могли быть погружены на различную глубину в наполненные ртутью трубки [Л. 17].

Открытие гальванопластики, исследование э. д. с., создание новых методов измерения важнейших величин, характеризующих электрохимические системы, ставят Якоби на одно из первых мест среди электрохимиков XIX в. Электрохимические работы Якоби, расцвет которых совпал с появлением тесно с ними связанных исследований Э. Х. Ленца и А. С. Савельева по теории поляризации, определили вместе с последними один из важнейших этапов развития электрохимии в нашей стране.

В заключение выражаем благодарность проф. Н. А. Бах и М. Г. Новлянской за помощь, оказанную при подборе литературы.

Литература

1. Б. С. Якоби. *Ann. Phys. Chem.*, v. 40, 67, 1837.
2. Becquerel. *Compt. Rend.*, 455, 1835; *Ann. Phys. Chem.*, v. 37, 429, 1836.
3. F. Mohr. *Ann. Phys. Chem.*, v. 39, 129, 1836; v. 42, 76, 1837.
4. Б. С. Якоби. *Bull. Sc. Acad. Sciences St. Pétersb.*, v. 2, 60, 1837; *Ann. Phys. Chem.*, v. 43, 328, 1838.
5. Б. С. Якоби. Гальванопластика или способ, по данным образцам производить медные изделия из медных растворов помощью гальванизма, СПб. 1840.
6. J. Daniell. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, v. 107, 125, 1836.
7. Б. С. Якоби. *Bull. Sc. Acad. Sciences St. Pétersb.*, v. 6, 369, 1840; v. 10, 257, 1842; *Ann. Phys. Chem.*, v. 50, 510, 1840; v. 53, 336, 1841; v. 57, 85, 1842.
8. Б. С. Якоби. *Phil. Mag.*, v. 15, 161, 1839. Русский перевод в книге Д. В. Ефремов и М. И. Радовский, *Электродвигатель в его историческом развитии*, М. — Л., 1936.
9. Б. С. Якоби. *Bull. Sc. Acad. Sciences St. Pétersb.*, v. 10, 71, 1842; Русский перевод в книге Д. В. Ефремов и М. И. Радовский. *Динамомашина в ее историческом развитии*. Ленинград, 1934.
10. Б. С. Якоби. *Ann. Phys. Chem.*, v. 69, 207, 1846.
11. Б. С. Якоби. *Bull. Sc. Acad. Sciences St. Pétersb.*, v. 15, 510, 1871; *Ann. Phys. Chem.*, v. 150, 583, 1873.

12. Б. С. Якоби. Bull. classe phys. math. Acad. Sciences, v. 7, 30, 1849.

13. Б. С. Якоби. О батарее постоянного действия князя П. Багратиона. Bull. classe phys. math. Acad. Sciences, v. 2, 188, 1844.

14. Л. Д. Белькинд. Павел Николаевич Яблочков. Госэнергоиздат, 1950.

15. Б. С. Якоби. Bull. classe phys. math. Acad. Sciences, v. 7, 161, 1849.

16. Б. С. Якоби. Bull. classe phys. math. Acad. Sciences, v. 9, 333, 1851.

17. Б. С. Якоби. Bull. Sc. Acad. Sciences St. Pétersb.; v. 10, 285, 257, 1842. Ann. Phys. Chem., v. 59, 145, 1843, v. 57, 85, 1842.

18. Б. С. Якоби. Bull. classe phys. math. Acad. Sciences, v. 8, 1, 1850; Ann. Phys. Chem., v. 78, 173, 1849.

*Академик А. Н. ФРУМКИН и кандидат
хим. наук А. Д. ОБРУЧЕВА*

Институт физической химии Академии наук СССР