

РАБОТЫ Б. С. ЯКОБИ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Академик А. Н. ФРУМКИН

Имя Якоби навсегда связано с электрохимическими исследованиями и в первую очередь с открытием гальванопластики, положившим начало практическому использованию электрохимии. История этого открытия несколько необычна в том смысле, что все его стадии — первое случайное наблюдение, систематическое исследование, разработка и промышленное применение в больших масштабах — были осуществлены одним и тем же автором, удивительным образом сочетавшим талант ученого-исследователя и технолога-практика.

Толчком к открытию гальванопластики явились работы Б. С. Якоби над гальваническими элементами, которые должны были служить источником энергии для электродвигателя. В 1836 г. Якоби была создана оригинальная конструкция медно-цинкового элемента, состоящего из медного сосуда, наполненного насыщенным раствором медного купороса, и цинка, погруженного в подкисленный раствор поваренной соли или хлористого аммония. Указанные жидкости были разделены бычачьим пузырем. При действии такого элемента цинк переходил в раствор, образуя соответствующие соли, а медь выделялась в металлическом состоянии. Выделение ее, благодаря прохождению электрического тока через систему, происходит, однако, не на поверхности растворяющегося цинка (как это имело бы место при обычном химическом вытеснении меди цинком), а на поверхности медного цилиндра. При опытах с этим гальваническим элементом, как говорит Якоби, «оказалось, что медный цилиндр покрыт был слоем восстановленной меди, которая, к удивлению моему, могла отделяться довольно большими кусками, имевшими значительную крепость... Впоследствии я еще более был удивлен, заметив, что несколько весьма тонких черт от пилы и вмятин от молотка, находившихся на поверх-

ности медного цилиндра, с величайшей точностью изображены были на отделенном от цилиндра листочке восстановленной меди. Так как восстановленные листочки имели довольно большую связь в частях своих и довольно большую плотность, то это позволяло надеяться, что помощью приличных приемов означенные свойства могут быть доведены до большого совершенства, и, наконец, можно было иметь в виду еще и то, что если образовавшиеся из раствора медные листочки могут быть удобно отделены от цилиндра, то восстановление меди помощью гальванического действия поведет к весьма важным последствиям для практики».¹

В письме к Беккерелю в 1846 г. Якоби дал любопытное изложение обстоятельств, заставивших его столь тщательно изучить состояние поверхности меди: «...цилиндр, наружная поверхность которого была покрыта кристаллическими и порошкообразными зернами меди, нужно было вычистить и покрыть бычачьим пузырем. Произведя над цилиндром эту операцию, мой служитель отделил от него несколько кусочков меди, достаточно больших, но тонких и хрупких. Вначале я был далек от мысли приписать им гальваническое происхождение... До сих пор я еще не понимаю, каким образом кусочки, о которых я говорил, могли создать у меня представление, что они образовались вследствие того, что медь, из которой был сделан цилиндр, была, быть может, плохо сплющена, или что служитель, не имея достаточно толстых листов меди, сдвоил их. Движимый первым побуждением, я призвал служителя и велел ему сказать мне правду, упрекая его в том, что он мне плохо служит. Его горячий протест навел меня на мысль решить вопрос о происхождении этих кусочков, сравнивая их внутреннюю поверхность с внешней поверхностью цилиндра. Начав это исследование, я тотчас же увидел несколько почти микроскопических царапин напильника на обеих поверхностях, точно соответствующих друг другу: вогнутые на поверхности цилиндра и рельефные на поверхности отделенного листка. Гальванопластика явилась следствием этого тщательного исследования».² Эти наблюдения относятся к февралю 1837 г., 28 марта того же года Якоби уже преднамеренно получил гальванические отпечатки с гравированной медной пластинки, которые, однако, удалось отделить от оригинала только в виде разрозненных кусков.

Для того чтобы осуществить переход от этих опытов к практическому использованию гальванопластики, Якоби пришлось проделать большую работу, выполненную им в удивительно

¹ См. настоящий сборник, стр. 76—77.

² М. И. Радовский. Борис Семенович Якоби, 1953, стр. 126—127.

короткий срок. Все стороны вопроса, как например, выбор электролита, силы тока, продолжительности электролиза, определение условий, при которых отпечаток хорошо отделяется от оригинала, не повреждая его, были им подвергнуты тщательному изучению. Наиболее важным шагом в развитии гальванопластики явился отказ от использования цинкового анода непосредственно в гальванической ванне, которая одновременно служила и источником тока, и переход к медному аноду с использованием внешнего источника в виде отдельной гальванической батареи, а позже (в 1846 г.) и электромагнитной машины.

Первое сообщение об открытии гальванопластики сделано Якоби в письме президенту Академии наук С. С. Уварову в 1837 г.; в следующем году он мог уже направить неременному секретарю Академии наук П. Н. Фуссу образец, как он говорит, «искусственного гальванического произведения» — копии с медной гравированной пластинки — с конкретными формулировками промышленных перспектив его изобретения. «Я не сомневаюсь, что, если бы заняться этим делом, было бы возможно производить по этому способу рельефные медные доски для тиснения, подобно тому, как печатают гравюры на дереве; тут была бы еще и та выгода, что самые штемпельные доски возможно воспроизводить в неограниченном количестве, для чего потребовалась бы только одна гравированная модель».³ Образец, изготовленный Якоби, был представлен Академии наук на заседании 5(17) октября 1838 г.

Двумя годами позже появилось руководство Якоби по гальванопластике, в предисловии к. которому ученый мог с гордостью сказать: «Гальванопластика принадлежит исключительно России. Здесь она получила свое начало и свое образование».⁴ Открытие гальванопластики имело огромное значение для ряда отраслей техники, в особенности для печатного дела (изготовление стереотипов и клише), воспроизведения художественной скульптуры и т. д.; здесь хотелось бы, однако, в первую очередь указать на роль этого открытия, как первого практического применения электрической энергии. Эта роль была замечательно сформулирована самим Якоби: «Гальванизм есть тот разнообразно могучий действитель, который, будучи открыт в начале нынешнего столетия, занимает теперь весь образованный свет в техническом и ученом отношениях. До сих пор его только лелеяли или в укромной келье ученого, или в лаборатории физика и химика. Теперь в первый раз вступает он в обширный круг техники...».⁵

³ См. там же, стр. 48.

⁴ См. там же, стр. 59.

⁵ См. там же.

Якоби прекрасно понимал принципиальное значение своих работ: «Таким образом гальванизм будет служить новым примером и подкреплением в том все более и более распространяющемся мнении, что наука и практика должны взаимно поддерживать и усовершенствовать друг друга; что взаимное их действие друг на друга всегда будет иметь полезные следствия; что недоверчивость, отдалявшая до сих пор людей практических от людей ученых, теперь не может более иметь места и должна совершенно уничтожиться; что одни другим не должны отказывать в справедливом уважении; и, наконец, что и самое малейшее зерно, посаженное наукою, рано или поздно, но непременно принесет плоды».⁶

В отчете о своих работах за 1841 г. Якоби противопоставляет практическое развитие гальванизма и электромагнетизма положению, которое исторически создавалось в других областях знания: «А именно, мы видим, что значительная часть практической деятельности, посвященной потребностям, украшению и развитию жизни, находилась уже в полном расцвете до того, как было осознано ее тесное отношение к наукам. Звезды наблюдались задолго до того, как Ньютон определил законы их орбит, химические процессы возбуждались без знания весов атомов, машины строились без обладания принципом сохранения живых сил и т. д.

Иначе обстоит, однако, дело в случае предмета, о котором я говорю... Здесь имеется первый, резко отграниченный пример мощного и непосредственного воздействия научного исследования на разнообразнейшие круги жизни, что и придает, по моему мнению, данным исследованиям их особую привлекательность».⁷

Как видно из истории открытия гальванопластики, Якоби обладал замечательной способностью делать далеко идущие выводы из отдельных опытных фактов. Работы его дают и ряд других примеров такого счастливого использования результатов наблюдения. Известно, какое значение имеет применение проводящих слоев из тонкого порошка графита для получения копий с непроводящих предметов, чугуниных изделий и т. д. Толчком к этому предложению явилось следующее случайное наблюдение. Якоби сортировал керамические перегородки для гальванических элементов; некоторые из перегородок плохо пропускали ток, и Якоби карандашной надписью отметил при-

⁶ См. настоящий сборник, стр. 62.

⁷ *Über meine elektromagnetischen Arbeiten im Jahre 1841. Bull. scient.*, 1842, t. X, col. 72. Русск. перевод см.: Динамомашинна и ее историческом развитии. Материалы и документы. Сост. Д. В. Ероменко и М. И. Радловский, под ред. акад. В. Ф. Миткевича. Изд. АН СССР, 1934, стр. 90.

годные. Перегородки были потом использованы в гальванических батареях и находились под током. Карандашные надписи (графит) покрылись под действием тока медью.

В руководстве по гальванопластике Якоби приведен ряд условий, обеспечивающих получение хороших осадков меди. Якоби ясно сознавал значение исследования условия осаждения. Говоря о более ранних наблюдениях над электроосаждением, Якоби указывает, что «весьма мало было обращено внимания на вид и сложение, которые принимали восстановленные металлы. Обыкновенно металлы получались в виде порошка, более или менее мелких кристаллов, в виде листочков, и при самых благоприятных обстоятельствах — в виде шишек или бородавок, сросшихся вместе. Здесь случай играл всегда важную роль, или, лучше сказать, тогда еще не довольно известны были сложные законы этих образований. Хотя ныне предмет этот еще недостаточно обработан, но, по крайней мере, доведен до того, что известны условия, при которых медь из раствора осаждается в виде плотных правильных пластин или в таких формах, какие желают иметь».⁸

Открытие и совершенствование гальванопластики и применение ее к другим металлам, кроме меди, привело к углубленному изучению процесса электроосаждения металлов; оно сыграло поэтому решающую роль в развитии гальваностегии и электрохимической рафинировки металлов. Именно в области гальванопластики нашли свое первое применение цианистые электролиты и органические добавки, изменяющие качество осадка.

На раннем этапе развития гальванопластики не удавалось получать медные покрытия, выдерживающие высокие температуры. Поэтому гальваническая медь не шла в сравнение с литой или листовой медью. Кроме того, гальваническая медь не выдерживала больших давлений. Изменяя состав электролита различными прибавками, особенно желатины, удалось значительно повысить твердость и ковкость меди, а также плотность, которая сделалась сравнимой с плотностью чистой листовой меди.

Якоби внимательно следил за всеми успехами, достигнутыми в вопросах электроосаждения металлов его современниками. По словам Якоби (1842 г.), «наблюдение за развитием гальванопластики в различных направлениях является в известной мере моим призванием».⁹ Отстаивая с большой энергией свой приоритет в открытии гальванопластики, он в то же время справедливо оценивал заслуги других исследователей и подчеркивал

⁸ См. настоящий сборник, стр. 75.

⁹ См. там же, стр. 126.

значение новых технических предложений, как например, получения копии дагерротипов путем гальванопластики. Особенное внимание Якоби обратил на применение цианистых электролитов, предложенное Элькингтоном.¹⁰ Якоби приписывал основное значение тому факту, что введение цианистых солей предотвращает самопроизвольное (т. е. происходящее без протекания внешнего электрического тока) выделение более благородного металла на менее благородном. Такой же эффект, согласно Якоби, в некоторых случаях может быть достигнут пассивацией материала катода. Так, медь, не выделяющаяся на пассивированной стали химическим путем, может быть выделена на ней электрическим током.

На основании собственных опытов Якоби впервые указал на высокое качество гальванических осадков, получаемых из растворов цианидов, в частности цианистого серебра, которые предложил готовить анодным растворением соответствующих металлов в цианистом калии. Якоби использовал также связанное с комплексообразованием сближение потенциалов выделения меди и цинка в растворах цианидов для гальванического осаждения латуни. Это было важным шагом в решении вопроса об электролитическом получении сплавов.

Начало практическому использованию гальванопластики было положено в 1839 г. воспроизведением досок для печатания кредитных билетов. Якоби организовал в здании Министерства финансов специальную мастерскую для демонстрации гальванопластических методов.¹¹ Он принял также непосредственное участие в деятельности Экспедиции заготовления государственных бумаг, которая явилась первой в мире типографией, применившей гальванотехнику, и особого «Гальванопластического заведения», принадлежавшего герцогу Лейхтенбергскому.¹² Здесь впервые электрохимические методы были применены в крупных масштабах. Руками русских мастеров было изготовлено большое число произведений искусства, среди которых особое место занимают гальванопластические скульптуры для Исаакиевского собора.

Из позднейших научных работ Якоби, связанных с вопросами электроосаждения металлов, наибольшее значение имеет исследование свойств электролитического железа. Работы, про-

¹⁰ О нем см. настоящий сборник, прим. 4 на стр. 202.

¹¹ См. там же, стр. 211.

¹² После смерти основателя гальванопластического заведения это предприятие было приобретено иностранцами и вскоре пришло в упадок.

Ряд ценных данных по развитию гальванотехники в России приведен в статье Е. А. Немировского «Работы русских изобретателей в области гальванотехники» (Электричество, 1951, № 9, стр. 74) и в книге Н. Одноралова «Гальванотехника в декоративном искусстве». См. также статью И. Г. Спасского в настоящем сборнике.

веденные по предложению и при участии Якоби в Экспедиции заготовления государственных бумаг Евгением Ивановичем Клейном, привели к решению важной технической задачи — получению достаточно толстых и плотных осадков электролитического железа, о чем Якоби с большим удовлетворением сообщил 5 марта 1868 г. Академии наук.¹³

В заметке, опубликованной вскоре после этого, Якоби указывает на пониженный удельный вес, повышенную твердость и хрупкость такого железа и связывает его свойства с содержанием летучих примесей, которые могут быть удалены нагреванием. Количественное определение растворенных газов, произведенное Р. Ленцем¹⁴ по просьбе Якоби, показало, что электролитическое железо содержит значительные количества водорода, который полностью выделялся при температуре белого каления.¹⁵

Открытие гальванопластики принесло Якоби славу и упрочило его материальное положение, дав возможность вести научные работы в различных областях физики и техники. Несмотря на «ночные бдения, страхи борьбы и перипетии»,¹⁶ связанные, по словам ученого, с открытием гальванопластики, несмотря на совершенно необоснованные попытки оспаривать его приоритет со стороны англичанина Спенсера,¹⁷ открытие это дало Якоби большую радость и удовлетворение. В одной из своих работ, опубликованной в 1867 г.,¹⁸ Якоби, говоря о Всемирной выставке

¹³ См. настоящий сборник, стр. 180. До работы Якоби и Клейна многочисленные попытки разрешить эту задачу не привели к положительным результатам. Некоторых успехов удалось добиться французскому изобретателю Фекьеру, который, однако, не сообщил своего способа. Клейн получил осадки гораздо лучшего качества, чем все его предшественники, что впервые позволило осуществить на практике гальванопластику на железе. Патент на гальваническое осаждение железа был выдан на имя Якоби и Клейна.

¹⁴ О нем см. настоящий сборник, прим. 2 на стр. 207.

¹⁵ Присутствие растворенного водорода приводит к глубокому нарушению кристаллической структуры железа. Этим вопросом электрохимики продолжают заниматься и в настоящее время (например, Ю. В. Баймаков и М. И. Замоторин, см. Труды 3-го совещания по электрохимии. М., 1953, стр. 125).

¹⁶ Архив АН СССР, ф. 187, оп. 1, № 1, л. 580.

¹⁷ Первая заявка Спенсера появилась на семь месяцев позже сообщения Якоби Академии наук, сделанного в октябре 1838 г. В июне 1839 г. Якоби послал Фарадею одновременно с письмом о своих работах несколько образцов гальванопластических изделий. К ним в качестве курьеза была приложена гравированная пластинка, настолько прочно связанная с полученным на ней гальваническим осадком, что разделить их было невозможно. На съезде Британской ассоциации в Глазго Спенсер пытался использовать этот случай, чтобы опорочить достижения Якоби.

¹⁸ Отчет академика Б. С. Якоби о занятиях его во время пребывания за границей в 1867 г. Зап. АН, СПб., 1868, т. 12, кн. 2, стр. 209—220.

в Париже, подводит итоги успехов, достигнутых в течение ряда лет, и дает обзор разнообразных применений гальванопластики в гравировании и печатании, изготовлении кредитных билетов и почтовых марок, воспроизведении предметов искусства, ювелирном деле и т. д. В русском отделении этой выставки были представлены бесшовные медные трубы различной формы, диаметром от 3 до 240 мм, изготовленные в гальванопластической мастерской в Кронштадте Ф. Г. Федоровским. Изготовление труб гальваническим путем явилось выдающимся достижением русской техники.¹⁹ В заключении этого отчета Якоби с законной гордостью говорит: «Мы можем похвалиться себя счастливыми, что не остались далеко позади от той цели, которую желали достигнуть... Гальванопластика уже достаточно показала свою живую силу на замечательных приложениях, которых удостоилась в разнообразнейших отраслях человеческой деятельности, в науках, в искусстве и промышленности, и нам приятно надеяться, что ей предстоит и будущность, не менее блистательная».²⁰ На этой выставке заслуги Якоби как создателя гальванопластики получили самую высокую оценку и были отмечены присуждением ему золотой медали.

Якоби еще раз вернулся к вопросу о применении гальванопластики в 1870—1872 гг. в связи с изготовлением образцов мер и весов.

Благодаря работам Якоби и его последователей, среди которых, кроме Е. И. Клейна и Ф. Г. Федоровского, назовем еще А. П. Сапожникова, Т. Н. Скамони, М. Г. Евреинова и А. Ф. Грекова, в середине XIX в. Россия занимала ведущее положение в области гальванопластики и электрометаллургии.

Открытие гальванопластики было крупнейшим, но не единственным достижением Якоби в области электрохимии. Велики его заслуги и в усовершенствовании химических источников тока. Эти два цикла работ Якоби были тесно переплетены между собой; как уже говорилось выше, именно наблюдения над медно-цинковым элементом и привели Якоби к изучению процесса электроосаждения меди.

Первая работа Якоби по изучению источников тока связана с дискуссией вокруг так называемой кислородной цепи Беккереля. Беккерель в 1835 г. описал гальванический элемент, со-

¹⁹ Получивший широкое распространение в 90-х годах способ Эльмора электролитического изготовления медных труб без шва, для эксплуатации которого было создано целое общество, возник несомненно под прямым влиянием работы Федоровского, получившей широкую известность за границей; несмотря на это, имя русского изобретателя упрямно замалчивалось последующими авторами.

²⁰ Зап. АН, 1869, т. 15, стр. 32.

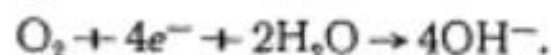
стоявший из двух платиновых электродов, из коих один соприкасался с концентрированной азотной кислотой, другой — с концентрированным раствором едкого кали; обе жидкости были разделены глиняной диафрагмой. Беккерель предполагал, что реакцией, обеспечивающей возникновение тока в этом элементе, является нейтрализация кислоты щелочью, при соприкосновении которых кислота заряжается положительно, а щелочь отрицательно. Взгляды Беккереля подверглись критике со стороны Мора. Ссылаясь на опыты Фарадея, Мор выражал сомнение в возможности возникновения тока при соединении кислоты со щелочью. Он указывал, что цепь, аналогичная цепи Беккереля, в которой, однако, вместо азотной кислоты взята серная, не обнаруживает гальванического действия. Статья Мора вызвала резкий ответ Якоби. Якоби подтвердил опыты Беккереля и подверг тщательной проверке сообщение о том, что при работе цепи Беккереля на платине, погруженной в щелочь, выделяется газообразный кислород. Якоби, однако, как он сам признает, не удалось существенно продвинуться в разъяснении механизма действия данной цепи: «Эти опыты хотя и несомненно подтверждают явление цепи Беккереля, но не разъясняют природы его».²¹ Статья Якоби содержит места, смысл которых остается для нас не совсем ясным.

Утверждения Беккереля были лишь частично правильны. Действительно, можно 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, а 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 правильно истолковал академик Э. Х. Ленц, связавший его с «модифицирующим действием кислоты и щелочи на платиновые пластины». Близкая формулировка неоднократно встречается в последующих работах Якоби, например «Платина, находящаяся в азотной кислоте, в отношении своего гальванического действия является другим металлом, чем платина, погруженная в щелочь».²² Для того чтобы различие условий на обоих электродах могло привести к получению электрической энергии, необходимо создать возможность протекания на электродах электрохимической реакции при прохождении тока. Представим себе, например, что платиновый электрод, погруженный в сер-

²¹ См. настоящий сборник, стр. 32.

²² См. там же, стр. 103.

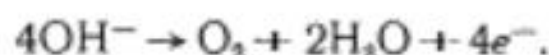
ную кислоту, омывается газообразным кислородом. При прохождении тока кислород может переходить на поверхности электрода в присутствии воды в ионы гидроксила OH^- , отнимая отрицательные заряды у металла и заряжая его, таким образом, положительно:



Ионы OH^- соединяются с ионами водорода кислоты, образуя воду:



Таким путем происходит нейтрализация кислоты щелочью. Одновременно на электроде, погруженном в щелочь, ионы гидроксила отдают электроду отрицательные заряды и выделяют кислород:



Освобождающиеся отрицательные заряды переходят во внешней цепи от отрицательно заряженного электрода к положительно заряженному, а свободные заряды в электролите выражаются благодаря переносу ионов; таким образом, одновременное протекание реакции на обоих электродах обеспечивает работу цепи, в которой электрическая энергия возникает за счет процесса нейтрализации. В цепи Мора, состоявшей из платиновых электродов в серной кислоте и в щелочи, не было, однако, источника кислорода для электродной реакции в кислом растворе. В цепи Беккереля в качестве такого служили концентрированная азотная кислота. Последняя является сильным окислителем, т. е. легко отдает свой кислород, переходя в низшие окислы азота. Поэтому содержание активного кислорода в азотной кислоте является существенным условием для действия цепи Беккереля. На платине, погруженной в щелочь, как было разъяснено выше, при прохождении тока выделяется кислород. Суммарный процесс в цепи Беккереля состоит, таким образом, не просто в нейтрализации азотной кислоты щелочью с получением соответствующей соли, а сопровождается одновременным ее восстановлением с выделением свободного кислорода.

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; он, естественно, обратился к наиболее постоянным и эффективным цепям и в первую очередь к медно-цинковому элементу с двумя разделенными электролитами, в котором, казалось, нашел решение поставленной задачи. В письме

к академику Э. Х. Ленцу «О пользе камерного столба»²³ Якоби говорит: «Для успеха моих усилий привести электромагнетизм к практическому использованию гальваническая цепь является, конечно, жизненным вопросом. Теперь он, как мне кажется, успешно разрешен... Существовавшие до сих пор гальванические аппараты могли привести кого угодно в отчаяние».²⁴

Хотя Якоби и ставил себе совершенно определенные практические задачи, предложения его, относящиеся к химическим источникам тока, свидетельствуют о глубоком понимании механизма их действия, в чем он значительно опередил своих современников. Наличие связи между возможностью получения электрического тока от гальванической цепи и протеканием в ней химической реакции было ясно многим. Впервые указал на нее Риттер, обратил на нее внимание и В. В. Петров, но особенно четко связь эта была сформулирована Фарадеем. Однако значительно меньшая ясность существовала в вопросе о том, каким образом должна быть составлена гальваническая цепь для того, чтобы эта химическая реакция была рационально использована. Соображения Якоби приведены в упоминавшемся «Руководстве по гальванопластике» (1840). 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 части — водород и кислород. Последний соединяется с цинком и заставляет его растворяться в серной кислоте, образуя с нею цинковый купорос. Однако водород делается свободным и может отделяться. То же самое происходит и при гальваническом действии, но с той разницей, что составные части появляются не вместе у одной и той же пластинки, а отдельно, таким образом, что кислород, как и в первом случае, поглощается цинковою пластинкою, а водород появляется на поверхности медной пластинки, и так как он с нею соединиться не может, то и отделяется в свободном состоянии».²⁵ 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

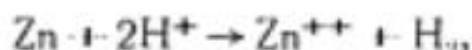
²³ Якоби пользуется термином «камерный столб» (Kammerzelle) для обозначения медно-цинковой цепи, которая, в отличие от столба Вольты, была разделена пористой перегородкой на два отделения (камеры).

²⁴ См. настоящий сборник, стр. 35—40.

²⁵ См. там же, стр. 64.

проволоке потечет ток, на медной пластинке будет выделяться водород, а цинковая пластинка — 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, нисколько 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 происходящие, 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».²⁶ Тот факт, что непосредственно взаимодействие 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., то 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».²⁷ Использование нейтрального электролита позволяет, таким образом, отказаться от амальгамирования цинкового электрода. Рассуждения Якоби в соответствии с современными представлениями можно изложить следующим образом. При обычном химическом процессе растворения цинка на его поверхности идет реакция

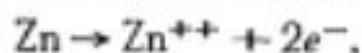


при которой цинк переходит в состояние ионов, а ионы водорода отдают свои положительные заряды цинку и, разряжаясь, переходят в молекулярный водород. В замкнутой гальванической цепи указанная реакция пространственно разделена на два

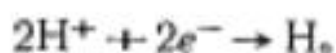
²⁶ См. настоящий сборник, стр. 64.

²⁷ См. там же, стр. 65.

процесса. На отрицательном электроде происходит ионизация цинка с образованием свободных отрицательных зарядов



а на положительном — разряд ионов водорода с поглощением отрицательных зарядов



(в некотором масштабе наряду с этим процессом идет и восстановление кислорода или окислов меди).

Во внешней цепи происходит передача зарядов от одного полюса к другому.²⁸ Скорость протекания последнего процесса весьма зависит от природы металла, в частности на поверхности меди он идет значительно легче, чем на поверхности амальгмированного цинка. Это обстоятельство не было известно во времена Якоби, и потому роль медного электрода в цепи, составленной из цинка, меди и кислоты, остается у него не совсем ясной. Однако из рассуждений Якоби с полной определенностью следует, что раствор у отрицательного полюса может и не быть кислотой, так как выделение водорода у данного электрода не только бесполезно, но и вредно. Этот важный вывод Якоби применил к медно-цинковому элементу с двумя электролитами. Причины, заставившие его перейти к таким элементам, указаны в его руководстве: «...гальванические снаряды, о которых говорим, состоящие из цинка, меди и кислоты, не могут быть с пользой употреблены для технических или многих ученых предназначений, потому что они в действительности 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 разнородных металла находятся погруженными не в одной, но в разных жидкостях, отделенных одна от другой скважистыми перегородками, пропускающими сквозь себя электрический ток...»²⁹ В одном отделении, наполненном слабою кисло-

²⁸ Как известно, химическая реакция, написанная выше, также может быть разложена на два одновременно протекающих электрохимических процесса. Поскольку, однако, они идут на том же электроде, они не сопровождаются появлением тока во внешней цепи. Если поверхность электрода не вполне однородна, как это имеет место особенно в случае неамальгмированного цинка, то процессы ионизации цинка и разряда ионов водорода также локализуются на различных ее участках. На поверхности электрода в этом случае возникают так называемые местные или локальные коротко замкнутые элементы.

²⁹ В своих первых опытах Якоби применял в качестве перегородки бычачий пузырь, вскоре он перешел к перегородкам из слабо обожженной глины.

тою 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 постоянное обыкновенных снарядов и могут целые дни и даже недели находиться в непрерывном постоянном действии».³⁰

Представление Якоби о том, что выделение меди на положительном полюсе происходит вследствие восстановления медной соли водородом, неправильно, хотя и было почти общепринятым в то время.³¹ Подобным же образом растворение цинка на отрицательном полюсе рассматривалось как соединение с кислородом воды. В действительности, как мы уже говорили, на отрицательном полюсе металлический цинк переходит в ионы цинка, а на положительном полюсе нового «гальванического снаряда» происходит не выделение водорода с последующим химическим восстановлением меди, 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 применения растворов медных солей в качестве электролита, соприкасающегося с положительным электродом.

Даниель, который несколько раньше Якоби начал заниматься медно-цинковым элементом (первая публикация Даниеля по этому вопросу относится к 1836 г., Якоби — к 1837 г.), не дошел до правильного понимания механизма его действия. Как

³⁰ См. настоящий сборник, стр. 76.

³¹ В отличие от большинства ученых первой половины XIX в. правильную точку зрения о первичном выделении металла при электролизе защищал Ф. Гротгус (*Ann. de Chimie et de Physique*, 1806, t. 58, pp. 54—74).

указывает В. Оствальд: «Даниелю не удалось сделать последний решительный шаг,³² несмотря на то что он был очень близок к этому. Даниель 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».³³ Якоби, разрабатывавший эту проблему независимо от Даниеля и впервые правильно объяснивший значение разделения электролитов в медно-цинковом элементе, предложивший применять в качестве электролита на серную кислоту, а растворы хлористого аммония, и давший устройство элемента, обеспечивавшее снижение его внутреннего сопротивления, справедливо должен считаться соавтором в создании цепи, которая в настоящее время именуется элементом Даниеля—Якоби.

В поисках источника тока, который мог быть использован в его опытах, Якоби, однако, не остановился на медно-цинковом элементе. В 1839 г. Грове³⁴ предложил новую цепь из платины, концентрированной азотной кислоты, разбавленной серной кислотой и цинка. Якоби подверг эту цепь тщательному исследованию и нашел, что ее электродвижущая сила значительно превосходит электродвижущую силу медно-цинковой цепи, а внутреннее сопротивление значительно меньше. Большой интерес представляет выбор тех условий, в которых Якоби считает правильным проводить сравнение обеих цепей. Ученый выводит сначала формулу, связывающую с помощью закона Ома силу тока C с параметрами, характеризующими цепь. Обозначим через s общую поверхность электродов батареи, в которой все элементы включены последовательно, через z — число элементов, через λ — внутреннее сопротивление элемента на единицу поверхности, через L — внешнее сопротивление в цепи и через A — э. д. с. элемента. Тогда внутреннее сопротивление каждого элемента равно

$$\frac{\lambda}{sz}$$

и, следовательно,

$$C = \frac{zA}{\frac{\lambda z}{s/z} + L} = \frac{Azs}{z^2\lambda + Ls}.$$

³² Т. е. заменить серную кислоту, в которую был погружен цинк, нейтральным электролитом.

³³ В. Оствальд. История электрохимии. СПб., 1911, пер. с нем. Г. А. Котляр, стр. 122.

³⁴ О нем см. настоящий сборник, прим. 2 на стр. 194.

Выведенное уравнение не учитывает отдельно поляризации электродов при прохождении тока, она включается в величину внутреннего сопротивления.³⁵

Из этого уравнения вытекает, что сила тока максимальна, когда $\frac{z^2 \lambda}{s} = L$, т. е. внутреннее сопротивление батареи равно внешнему. Отсюда $z = \sqrt{\frac{Ls}{\lambda}}$; мы получаем таким образом соотношение, указывающее, как выгоднее всего выбрать число элементов в батарее, чтобы ток при заданной общей поверхности электродов и внешнем сопротивлении имел максимальную величину. Величина эта равна

$$C_{\max.} = \frac{A}{2} \sqrt{\frac{s}{\lambda L}};$$

отношение максимальных токов, которые могут быть получены с двумя разными цепями при одинаковом z , позволяет сравнить их эффективность. Способ сравнения, избранный Якоби, непосредственно отражает практическую целеустремленность его подхода. Якоби приходит к выводу, что 6 кв. футов платины могут заменить в гальванической цепи 100 кв. футов меди. Это указывает на большое превосходство платины как материала анода.

Последнее утверждение Якоби вызвало возражения Беккереля. В возникшей полемике частично рассматривались те же спорные вопросы, с которыми мы уже встретились в связи с обсуждением кислотно-щелочной цепи Беккереля. По Беккерелю, высокая эффективность цепи Грове зависит не от использования платины, а от химического действия крепкой азотной кислоты на разбавленную серную. В ответе Якоби указывает, что «гальванический ток существует не потому, а несмотря на то, что имеется химическое действие».³⁶

Это утверждение кажется на первый взгляд непонятным, но нужно иметь в виду, что здесь речь идет не о химической реакции, происходящей при прохождении тока, а о самопроизвольно развивающихся химических процессах на отдельных по-

³⁵ В последующем сообщении (Bull. scient., 1842, t. X, col. 257—267, Eine Methode die Constanten der Voltaschen Ketten zu bestimmen) Якоби оговаривает, что этот вывод теряет свою силу из-за поляризационных явлений, если во внешней цепи имеется электролитическая ячейка (вольтметр). Работа Э. Х. Ленца «О законах выделения тепла гальваническим током», пролившая свет на взаимоотношения между явлениями поляризации и сопротивления току, была сообщена Академии несколько позже, а именно в декабре 1842 г. (см.: Э. Х. Ленц. Избранные труды. Изд. АН СССР, М.—Л., 1950).

³⁶ См. настоящий сборник, стр. 103.

верхностях раздела, вредность которых уже раньше подчеркивалась Якоби. Заметим, что в том же томе «*Annalen der Physik und Chemie*», в котором напечатана работа Якоби, в статье Пфаффа³⁷ цепь, состоящая из платины, азотной кислоты, насыщенного раствора сернистого цинка и цинка, приводится в качестве примера цепи, в которой совершенно отсутствуют какие-либо химические процессы. В действительности, конечно, это относится лишь к разомкнутой цепи; при замыкании ее происходит растворение цинка с одновременным восстановлением азотной кислоты.

Батареи из элементов Грове были использованы Якоби для его знаменитых опытов движения шлюпки с помощью электродвигателя. В письме к М. 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. футов платины».³⁸ В 1841 г. Р. Бунзен и Купер показали, что платину в элементе Грове можно заменить ретортным углем или коксом.

Наиболее общая постановка проблемы гальванических элементов содержится в сообщении Якоби «О моих работах по электромагнетизму в 1841 г.» (доложено Академии наук 7 января 1842 г.).³⁹ Якоби ставит вопрос о полезном действии гальванической батареи и электромагнитной машины: Какое максимальное количество механической работы можно получить при электролитическом растворении заданного количества цинка? Он 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, что «иметь возможность численно выразить такой предел или хотя бы с уверенностью знать о его существовании является неоценимым 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;

³⁷ Пфафф был горячим сторонником контактной теории Вольты, отрицавшей связь между возникновением тока и протеканием химической реакции.

³⁸ См. настоящий сборник, стр. 53.

³⁹ *Über meine elektromagnetischen Arbeiten im Jahre 1841. Bull. scient., 1842, t. X, col. 71—79.*

форма явлений в этом случае проста, но агент, 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 необходимостью или же мешающим 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 могила, магнитное железо».⁴⁰

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 удивит наших коллег химиков».⁴¹ 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 $1\frac{3}{4}$ раза 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. Мне кажется, что именно этот факт должен принести решение в важном, но еще спорном вопросе о правильности химической или контактной теории в пользу последней».⁴² Здесь Якоби делает из верного рассуждения в конечном счете неверный вывод. Максимальная работа, которую можно получить от гальванического элемента, определяется химической реакцией, происходящей при прохождении тока в элементе в целом.

Реакции эти различны в случае платиново-цинковой батареи, в которой происходит восстановление азотной кислоты цинком, и медно-цинковой батареи, в которой цинком восстанавливается ион меди, хотя в обоих случаях цинк переходит в ионы цинка; поэтому должны быть различными и соответствующие работы. По-видимому, Якоби и в этом случае хотел подчеркнуть отсутствие параллелизма между электродвижущей силой и химическими реакциями, самопроизвольно (т. е. при отсутствии прохождения тока) протекающими на одном из электродов. В этом смысле следует понять и утверждение, что «гальванический ток существует не потому, а несмотря на то, что имеет место химическое действие».

⁴⁰ Там же.

⁴¹ Там же.

⁴² Там же.

Рассуждение Якоби замечательно как постановка вопроса о величине максимальной работы, которую можно получить от химического источника тока. Известно, что полное решение этой задачи удалось найти лишь значительно позже Гиббсу и Гельмгольцу.

В статье имеется ряд предположений Якоби о путях снижения стоимости электроэнергии, получаемой с помощью гальванической батареи. Так, Якоби предлагает использовать образующиеся цинковые соли для мокрой оцинковки железа и рассматривает возможность замены цинка железом. Он указывает, что ежегодно получается 16 000—18 000 пудов меди цементацией железом. Если этот процесс производить электрохимическим путем, т. е. в гальванических элементах с отрицательным полюсом из железа и положительным из меди, то, как указывает Якоби, можно было бы получить значительное количество «движущей силы». Осаждение меди можно было бы одновременно использовать для гальванопластических целей. 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. Ученый 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 азотно-кислого серебра, а в раствор цианистого калия. Иначе говоря, металлы, более благородные в присутствии цианистых солей, делаются как бы менее благородными. Изменение порядка расположения металлов в ряду напряжений в присутствии цианистых солей и других комплексообразующих электролитов было использовано в качестве доказательства правильности установленного В. Нернстом соотношения между величиной электродного потенциала и концентрацией ионов металла в растворе.

Со временем Якоби начал сомневаться в возможности практического использования сочетания из первичного элемента и электродвигателя. В связи с применением магнитоэлектрической машины, приводимой в движение паровой машиной, к гальваническому осаждению (1846) Якоби говорит: «Мною были затрачены многолетние усилия на использование гальванических и электромагнитных сил для движения машин. Что было резуль-

татом этих усилий? То, что они перешли в свою противоположность. Паровая машина не вытесняется гальванической батареей, а эта последняя вытесняется паровой машиной».⁴³

Последние работы Якоби по химическим источникам тока относились уже не к первичным, а ко вторичным элементам — аккумуляторам. Он считал, что вторичные элементы практически гораздо 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».⁴⁴

Как известно, сочетание из вторичных элементов (аккумуляторов) и электродвигателя оказалось жизненным и находит себе широкое применение и в настоящее время. Зарядка вторичных элементов производится при этом, однако, не с помощью первичных, как это хотел делать Якоби, а с помощью «магнито-электрической» машины, т. е. в конечном счете за счет энергии топлива, воды или ветра.

Необходимо особенно отметить, что Якоби принадлежит приоритет в попытке использовать вторичные источники тока в практических целях, как это подчеркивается им в сообщении Академии наук в 1870 г.: «25 лет тому назад я сделал Академии сообщение о применении контрбатарей, возникающей в результате поляризации, для телеграфных проводов, изолированных либо слишком хорошо, либо недостаточно».⁴⁵ Контрбатарея Якоби имела, однако, платиновые электроды, на которых можно накопить лишь ничтожное количество электричества. В опытах 1870 г. Якоби, «по предложению г-на Планте из Парижа, выбрал свинцовые пластины, погруженные в крепкую серную кислоту уд. в. 1,3...». В отличие от платины, в случае свинца электрохимический процесс затрагивает массу электрода, а не только его поверхность, что и обуславливает большую емкость свинцового аккумулятора по сравнению с контрбатареей Якоби.

⁴³ См. настоящий сборник, стр. 163.

⁴⁴ См. там же, стр. 191.

⁴⁵ См. там же, стр. 189.

Со свойственной ему объективностью Якоби указывает, что важное предложение о замене платины свинцовыми пластинами принадлежало Планте. Как это следует, однако, уже из заголовка первого сообщения Планте «О замене электродов из платины, предложенных Якоби для электрических телеграфов, электродами из свинца»,⁴⁶ именно знакомство с работой Якоби по контрбатареям дало толчок исследованиям Планте. Вторичным источником тока была посвящена и последняя, оставшаяся незаконченной, работа Якоби, о которой сохранилась следующая запись в протоколах заседаний физико-математического отделения Академии наук.

«Читано донесение академика Б. С. Якоби следующего содержания: „С удовольствием имею честь сообщить Академии, что болезнь не вполне помешала мне заниматься предметом, над которым я трудился и прежде и который имеет особое значение в области электричества и магнетизма. Я разумею поляризацию и индукцию, уже нашедшие себе в разных случаях применение и развитие. Должно вспомнить о влиянии, которое выказывают индукционные токи, возбуждаемые при действии электромагнитных батарей, а также контрбатарей, помощью которых мне удалось, 25 лет тому назад, устранить в телеграфах поляризационные токи, являющиеся вследствие недостаточного изолирования проводников, и которым мы обязаны телеграфической связью, соединяющей в настоящее время все части света. Наконец, напому о поляризационных батареях, которым была посвящена записка, читанная в заседании Отделения 27 октября (8 ноября) 1870 г., и помощью которых я надеялся достичь полезных применений к электрическим двигателям. Я старался придать этим батареям наиболее удобную форму, что имеет большую важность, хотя и представляет особые трудности. В отношении машин, как было объяснено в упомянутой записке, эти батареи могут получить многостороннее применение, будут ли они действовать вдвойне или в своей простейшей форме. Действительно, мой сочлен, академик Г. И. Вильд, с пользою применил такие батареи к устройству самоотмечающих метеорологических инструментов, которые скоро будут изготовлены, так что мы предполагаем в ближайшем заседании Отделения представить чертежи и описание таких приборов“».⁴⁷

Работы Якоби по источникам тока дали толчок развитию этой области электрохимии в России и привели к появлению ряда оригинальных исследований других авторов. Так, П. Баг-

⁴⁶ Comptes Rendus, 1860, t. 50, p. 600.

⁴⁷ Зап. АН. 1874, т. 23, стр. 278.

ратион, племянник героя Отечественной войны 1812 г., предложил загущение электролита путем засыпки его порошкообразной массой. Влияние Якоби, несомненно, сказалось и на работах П. Н. Яблочкова — выдающегося электротехника и изобретателя. Яблочков прошел курс обучения в Техническом гальваническом заведении, возникшем на основе особой «Гальванической команды» инженерного ведомства, учрежденной в результате работы «Комитета о подводных опытах», одним из основных участников которого был Якоби.

Третья группа электрохимических работ Якоби связана с развитием методов измерения количества электричества, электродвижущей силы и внутреннего сопротивления гальванических элементов. Как уже указывалось, эти работы вытекали из необходимости более точного определения величин, от которых зависела возможность практического использования гальванических элементов.

Якоби обнаружил источник ошибки в вольтамetre,⁴⁸ в котором количество электричества определялось по объему выделяющегося гремучего газа, связанной с обратной реакцией образования воды на поверхности платиновых электродов (ресорбцией, по терминологии Якоби). Ученый 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, по-видимому, 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).

Для определения электродвижущей силы и внутреннего сопротивления гальванических элементов Якоби построил специальный прибор — вольтагометр, усовершенствованный Ленцем и Нервандером.⁴⁹ Вольтагометр представлял собою переменное сопротивление из тщательно прокалиброванной платиновой проволоки, намотанной на мраморный цилиндр. Один конец проволоки был присоединен к латунной оси цилиндра, которая

⁴⁸ См. настоящий сборник, стр. 174.

⁴⁹ См. там же, прим. 2 на стр. 200.

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, а следовательно, и величина сопротивления, включенного в цепь, могли быть определены с большой точностью. Принцип использования вольтметра заключался в следующем. Обозначим через A э. д. с. гальванического элемента,⁵⁰ внутреннее сопротивление через λ , сопротивление измерительного прибора, проводов и включенной части вольтметра через l . Предположим, что параллельно измерительной цепи элемент замкнут еще через некоторое сопротивление L , а отклонение магнитной стрелки равно α . Сила тока в измерительной цепи равна некоторой (точно неизвестной) функции $\varphi(\alpha)$. Как легко показать⁵¹

$$\varphi(\alpha) = \frac{AL}{\lambda(l+L) + lL}.$$

Если вторая цепь разомкнута, то для получения той же силы тока и, следовательно, того же отклонения стрелки нужно с помощью агометра изменить сопротивление в измерительной цепи на величину x . Очевидно

$$\varphi(\alpha) = \frac{A}{\lambda + l + x},$$

откуда

$$\lambda = \frac{xL}{l}.$$

Производя аналогичные измерения с другим источником тока, находим

$$\lambda' = \frac{x'L}{l'}$$

и

$$A:A' = (\lambda + l + x) : (\lambda' + l' + x'),$$

где штрихом обозначены величины, относящиеся ко второму источнику тока. Метод Якоби не требовал знания зависимости

⁵⁰ Предполагалось, что A не зависит от силы тока.

⁵¹ Действительно, обозначим через i_1 силу тока в измерительной цепи [$i_1 = \varphi(\alpha)$], через i_2 — силу тока в проводнике L . Тогда $i_1 l + (i_1 + i_2)\lambda = A$, $i_2 L + (i_1 + i_2)\lambda = A$.

Исключая из этих уравнений величину i_2 , получаем приведенное в тексте соотношение.

величины отклонения магнитной стрелки от силы тока, что было весьма важно при существовавших в то время измерительных приборах. Якоби указывает на сходство между схемой вольтаметра и схемой мостика, предложенной Уитстоном. Впоследствии Якоби предложил более точный прибор — ртутный вольтаметр,⁵² где переменное сопротивление состояло из двух платиновых проволочек, концы которых могли быть погружены на различную глубину в наполненные ртутью трубки.

Открытие гальванопластики, исследование химических источников тока и разработка методов измерения электрохимических величин ставят Б. С. Якоби на одно из первых мест в электрохимической науке XIX в. В наше время работы его остаются замечательным образцом глубокого научного анализа важнейших технических проблем.
