

# ЭЛЕКТРИЧЕСТВО

Журналъ, издаваемый VI Отдѣломъ

Императорскаго Русскаго Техническаго Общества.

Прикладная электрохимія и электрометаллургія за послѣднія 25 лѣтъ.

Статья Л. Гурвича.

При томъ быстромъ темпѣ, какимъ идетъ впередъ современная техника, двадцатипятилѣтній періодъ является огромнымъ этапомъ въ развитіи любой изъ ея отраслей. Что же касается прикладной электрохиміи, то истекшее двадцатипятилѣтіе заключаетъ въ себѣ вообще почти всю ея исторію. Дѣйствительно, пока единственнымъ источникомъ электрическаго тока служили гальваническіе элементы или первыя, несовершенныя магнитоэлектрическія машины, о практическомъ примѣненіи тока къ химической Technikѣ нельзя было серьезно думать. Такія попытки, какъ старшаго Беккереля, предложившаго въ 1838 году извлекать при помощи электричества серебро, мѣди и свинецъ изъ ихъ рудъ, были самой силой вещей осуждены на неудачу. Единственной областью, гдѣ явленія электролиза могли найти себѣ практическое примѣненіе оставалась гальванопластика, такъ какъ здѣсь стоимость электрической энергіи не играла роли; но гальванопластика относится уже скорѣе къ промышленному искусству, чѣмъ къ химической промышленности. Такимъ образомъ, подобно и другимъ отраслямъ электротехники, прикладная электрохимія (вмѣстѣ съ электрометаллургіей) зародилась лишь съ появленіемъ динамомашинъ. Если имѣть въ виду промышленный масштабъ производства, то настоящій годъ можно даже считать юбилейнымъ годомъ электрохимической промышленности; въ 1880 году была въ Гамбургѣ пущена въ ходъ первая (по крайней мѣрѣ въ Европѣ), для того времени крупная установка—на 20 лоша. силъ—для электролитической рафинаціи мѣди; тремя динамомашинами Грамма рафинировалось въ 300 ваннахъ 50 кило мѣди въ часъ, т. е. около 75 пудовъ въ сутки \*); въ настоящее время суточное производство электролитической мѣди въ Европѣ и Соединенныхъ Штатахъ достигаютъ 48,000 пудовъ.

Въ рамки настоящей статьи не входитъ сколько-нибудь детальное описаніе тѣхъ электрохимическихъ и электрометаллургическихъ процессовъ, которые успѣли завоевать себѣ болѣе или менѣе прочное положеніе въ современной Technikѣ. Для этого потребовалось бы гораздо болѣе мѣста, чѣмъ мы имѣемъ здѣсь въ своемъ распоряженіи. Мы думаемъ поэтому ограничиться общимъ обзоромъ развитія электрохимической техники за разсматриваемый періодъ, а также постараемся освѣтить тѣ задачи, которыя стоятъ въ этой области на очереди ближайшихъ дней. Весь матеріалъ мы разобьемъ на три части: 1) электрохимическое производство тока; 2) электрохимія,

т. е. примѣненіе электричества къ собственно химической Technikѣ; 3) электрометаллургія.

## Электрохимическое производство тока.

Изъ огромнаго числа простыхъ или комбинированныхъ химическихъ реакцій, дающихъ начало образованию электрическаго тока, въ настоящее время сколько-нибудь широкое практическое значеніе для конструкціи первичныхъ элементовъ имѣютъ лишь двѣ: 1) окисленіе цинка окисью мѣди въ щелочной средѣ—элементы типа Лаланда; и 2) окисленіе цинка перекисью марганца въ нашатырномъ растворѣ—элементы типа Лекланше. Особенно элементы послѣдняго рода преобрѣтаютъ все болѣе распространеніе, и притомъ не только въ тѣхъ областяхъ, для которыхъ они первоначально предназначались: телеграфа, телефона и домашняго сигнализированія, но также и въ сравнительно новой отрасли мелкаго, переноснаго электрическаго освѣщенія. На первый взглядъ эта отрасль кажется очень маловажною; въ дѣйствительности, однако, обслуживающее ее производство сухихъ гальваническихъ элементовъ съ каждымъ годомъ значительно расширяется и занимаетъ въ настоящее время вовсе не одно изъ послѣднихъ мѣстъ въ электротехнической промышленности. Правда, съ точки зрѣнія электрохимика это производство представляетъ теперь очень мало интереснаго, такъ какъ его электрохимическіе основы врядъ ли поддаются дальнѣйшей разработкѣ, и всѣ усовершенствованія, которыя служатъ предметомъ почти безчисленныхъ относящихся сюда привилегій, вращаются вокругъ чисто механическихъ или даже ремесленныхъ вопросовъ. Это, впрочемъ, относится и къ гораздо болѣе крупному и важному производству свинцовыхъ аккумуляторовъ. Здѣсь также электрохимическая сторона производства, формованіе пластинъ—разработана настолько основательно, что, по крайней мѣрѣ въ ближайшемъ будущемъ, въ ней трудно ожидать существенныхъ улучшеній, и всѣ усилія конструкторовъ направляются къ достиженію меньшаго вѣса, болѣе прочности и т. д., путемъ усовершенствованій чисто механическаго характера.

Въ иномъ положеніи находится два другіе вопроса, относящіеся къ главѣ объ электрохимическомъ производствѣ тока: вопросъ о полученіи электрической энергіи прямо изъ угля и вопросъ о несвинцовыхъ аккумуляторахъ. Что касается перваго, то онъ вызванъ, какъ извѣстно, тѣмъ обстоятельствомъ, что обычный путь полученія электрической энергіи: сжиганіе угля подъ паровымъ котломъ, превращеніе энергіи пара въ механическую энергію и механической въ электрическую—дастъ въ концѣ концовъ возможность получать лишь около 16% первоначальной энергіи угля въ видѣ электрической. Въ виду этого, конечно, является очень заманчивой мысль обойти главный источникъ потерь—превращеніе тепловой энергіи въ механическую—и попытаться превратить энергию угля непосредственно въ электрическую, по-

\* Первая вообще, пробная установка для электролитической рафинаціи мѣди была построена еще въ 1867 году Элкингономъ въ Rembray (Франція).

добно тому, какъ то происходитъ въ обыкновенныхъ гальваническихъ элементахъ, гдѣ потери такого превращенія большей частью ничтожны. Однимъ изъ первыхъ пионеровъ въ этой области былъ высокоталантливый русскій электротехникъ Яблочковъ, пробовавшій составить „угольный“ элементъ изъ чугуна тигля, заключающаго въ себѣ сплавленную селитру, въ которую погружался коксъ или ретортный графитъ; эта комбинація давала электродвижущую силу отъ 1 до 2 вт. Значительно позже, въ срединѣ 90-хъ годовъ, выступилъ со своимъ угольнымъ элементомъ американскій изобрѣтатель Жакъ. Вниманіе, которое, благодаря шумной рекламѣ, привлекъ къ себѣ этотъ элементъ, оказалось совершенно незаслуженнымъ; но при проверкѣ изобрѣтенія Жака другими изслѣдователями были высказаны нѣкоторые соображенія, и установлены нѣкоторые факты, представляющіе большой интересъ для общаго вопроса о производствѣ электрической энергіи изъ угля. О нихъ-то мы и скажемъ нѣсколько словъ. Элементъ Жака состоялъ изъ желѣзнаго цилиндра, вдѣланнаго въ печь и заключающаго въ себѣ расплавленный ѣдкій натръ или кали; въ сплавѣ находилась угольная призма; электровозбудительная сила элемента около 1 вольта. По мнѣнію изобрѣтателя, источникомъ тока здѣсь служить горѣніе угля; для ускоренія этого процесса черезъ сплавъ продувалась струя воздуха. Уже первые критики элемента Жака отмѣтили, что во всякомъ случаѣ, даже если согласиться съ объясненіемъ изобрѣтателя, конструкция элемента совершенно нецѣлесообразна. Дѣйствительно, если электрическій токъ долженъ явиться результатомъ превращенія химической энергіи, освобождаемой процессомъ горѣнія угля, то воздухъ никоимъ образомъ нельзя вводить въ элементъ такъ, чтобы онъ могъ непосредственно соединиться съ углемъ анода; вѣдь въ такомъ случаѣ, совершаясь у поверхности самаго анода, реакція вовсе не можетъ повлечь за собой превращенія химической энергіи въ электрическую; вѣдь, напримѣръ, и въ извѣстныхъ элементахъ типа Грове-Бунзена мы должны прибавлять деполяризаторъ окислитель (азотную кислоту) не въ анодномъ, а въ катодномъ отдѣленіи, а воздухъ въ элементѣ Жака (по крайней мѣрѣ, по его же объясненію) долженъ играть ту же роль окислительнаго деполяризатора, что азотная кислота въ элементѣ Бунзена. Дальнѣйшія изслѣдованія показали, однако, что само объясненіе Жака невѣрно. Въ нѣкоторой, правда слабой, степени мы имѣемъ здѣсь дѣло съ термоэлектрическими токами. Но существеннымъ образомъ электрохимическій процессъ въ элементѣ Жака заключается въ слѣдующемъ (выясненіемъ этого вопроса мы обязаны главнымъ образомъ Габеру): уголь анода реагировать съ расплавленнымъ ѣдкимъ натромъ, образуя углекислый натръ и водородъ; іоны послѣдняго переносятся къ желѣзу, которое въ расплавленномъ ѣдкомъ натрѣ пріобрѣтаетъ свойство пассивности и становится катодомъ; здѣсь, однако, водородъ при своемъ разряженіи не выдѣляется въ свободномъ видѣ, а сжигается кислородомъ воздуха въ воду; при этомъ окисленію водорода чрезвычайно способствуетъ то обстоятельство, что продажный ѣдкій натръ всегда заключаетъ въ себѣ (да и растворяетъ также немного изъ желѣза катода) небольшое количество окисловъ марганца, которые служатъ переносителями кислорода. Въ подтвержденіе своего взгляда Габеръ приводитъ тотъ фактъ, что элементъ Жака портится по мѣрѣ того, какъ ѣдкій натръ превращается въ углекислый. Такимъ образомъ становится очевиднымъ, что элементы Жака и всѣ ему подобныя (сюда слѣдуетъ отнести также и новый угольный элементъ Рида), помимо прочихъ практически очень существенныхъ недостатковъ (необходимость работать съ расплавленными ѣдкими щелочами, что въ техникѣ очень неудобно; низкая электровозбудительная сила; медленность дѣйствія; механическое разѣданіе угольныхъ анодовъ и т. д.) неизбѣжно связаны еще съ

однимъ принципиальнымъ—порчей дорогого электролита.

Теоретически въ высшей степени интересенъ другой путь прямого превращенія химической энергіи угля въ электрическую, путь, который пока лишь принципиально намѣченъ и практически не разработанъ, но который далеко не можетъ считаться практически неосуществимымъ. Мы имѣемъ въ виду использование реакціи растворенія угля въ нѣкоторыхъ водныхъ электролитахъ. Сюда относятся очень важныя изслѣдованія Кона, показавшаго, что при наблюденіи извѣстныхъ условий уголь растворяется въ сѣрной кислотѣ, посылая въ нее 4-валентные іоны

С; элементъ, составленный изъ угля, сѣрной кислоты и перекиси свинца (аккумуляторной пластины), при внѣшнемъ сопротивленіи 100 омъ, обладалъ электровозбудительной силой 1,03 вольта и работалъ до полного разряженія аккумуляторной пластины. Какъ видно изъ этихъ чиселъ, сила тока элемента Кона была лишь около 0,01 ампера; въ этой чрезвычайно низкой интенсивности работы лежитъ главный недостатокъ элемента, недостатокъ, коренящийся въ извѣстной малой активности углерода. Но химія уже не разъ удавалось, при помощи т. наз. катализаторовъ, чрезвычайно ускорять самыя различныя реакціи; поэтому, разъ въ данномъ случаѣ прямое превращеніе химической энергіи угля въ электрическую дѣйствительно осуществимо и только протекаетъ для практики слишкомъ медленно, то можно надѣяться, что удастся еще найти также соотвѣтствующій катализаторъ-ускоритель.

Для превращенія энергіи угля въ электрическую существуетъ еще третій путь, которымъ пробовали пользоваться многие изобрѣтатели—косвенный путь, заключающийся въ томъ, что уголь переводится сперва въ окись углерода или генераторный газъ, а затѣмъ уже этотъ газъ сжигается въ элементѣ и служитъ источникомъ электровозбудительной силы. Сюда относятся, между прочимъ, извѣстные угольно-газовые элементы Мэнда-Лангера и Борхерса. Главнымъ недостаткомъ такихъ элементовъ является опять-таки чрезвычайная медленность образованія тока, и здѣсь также остается только надѣяться на открытіе соотвѣтствующихъ катализаторовъ.

Еще больше вниманія, чѣмъ вопросъ о полученіи электрическаго тока изъ угля, привлекалъ и привлекаетъ къ себѣ задача замѣны свинцовыхъ аккумуляторовъ аккумуляторами изъ иныхъ металловъ, причемъ главной цѣлью служитъ, какъ извѣстно, уменьшеніе вѣса батареей или, что сводится къ тому же, увеличеніе, при одинаковомъ вѣсѣ, ихъ емкости. Въ 80-хъ годахъ рѣшенія этой задачи искали въ комбинаціи: цинкъ, щелочь, закисъ мѣди. Наиболее извѣстенъ изъ этой группы аккумуляторъ Вадель-Энца, строившійся одно время въ видѣ опыта аккумуляторнымъ заводомъ Hagen i. W. Несмотря на то, что вѣсъ аккумулятора Вадель-Энца въ два раза меньше свинцоваго одинаковой емкости, ему не удалось привиться въ практикѣ; очень большимъ его недостаткомъ было то, что для обратнаго полученія цинка въ плотномъ видѣ заряжать аккумуляторы приходилось при нагреваніи (50° C.) и перемѣшиваніи; затѣмъ, что еще хуже, при заряданіи очень трудно избѣжать окисленія мѣди въ окись вмѣсто закиси; окись же мѣди въ щелочи растворима; слѣдствіемъ этого было отложеніе мѣди на стѣнкахъ и образованіе на нихъ мѣстныхъ гальваническихъ токовъ, т. е. разѣданіе цинковыхъ катодовъ. Послѣдній недостатокъ устраняется замѣной закиси мѣди окисью никкеля (аккумуляторы Михаловскаго и др.), причемъ слѣдуетъ еще имѣть въ виду, что комбинація цинкъ окись никкеля даетъ электровозбудительную силу 1,84 вольта, цинкъ закисъ мѣди только 0,85 вольта. Однако и цинко-никкелевые аккумуляторы пока распространены не получили опять таки вслѣдствіе трудности регенерации цинка въ плотномъ, металли-

ческомъ видѣ. Въ настоящее время наибольшій интересъ изъ несвинцовыхъ аккумуляторовъ привлекаютъ къ себѣ желѣзно-никкелевые и кадмиево-никкелевые аккумуляторы Эдисона и Юнгнера; о нихъ уже не разъ сообщалось въ „Электричествѣ“ и потому останавливаться на нихъ нѣтъ надобности. Въ общемъ, нужно безусловно признать, что серьезной конкуренціи свинцовые аккумуляторы со стороны несвинцовыхъ пока еще себѣ не встрѣтили.

### Электрохимія.

Первое мѣсто въ ряду химическихъ производствъ, пользующихся электрическимъ токомъ, занимаетъ, какъ по времени своего возникновения, такъ и по своему фактическому значенію, производство щелочей и хлора. Первые опыты въ крупномъ масштабѣ надъ электролизомъ хлористыхъ щелочей были начаты еще въ 1884 году сообща нѣсколькими нѣмецкими фирмами. Въ основѣ ихъ лежала привилегія извѣстнаго электрохимика Гёпфнера, предлагавшаго производить электролизъ соляныхъ растворовъ съ диафрагмой, а для катодной деполаризаціи пользоваться катодами изъ окиси мѣди и т. п. окисловъ, которые бы возстановлялись выдѣляемымъ водородомъ въ металлъ, подвергаемый затѣмъ обратному окисленію. Эта мысль—пониженіе требуемаго напряженія путемъ катодной деполаризаціи—въ послѣдствіи не разъ еще подхватывалась и такъ или иначе видоизмѣнялась другими изобрѣтателями, до сихъ поръ, однако, рѣшительно безуспѣшно. Трудность изготовления электродныхъ пластинъ достаточно большой электроемкости, порча ихъ при употребленіи, необходимость частой регенераціи и т. п. обстоятельства не дали пока идеѣ Гёпфнера возможности осуществиться практически. Другое крупное затрудненіе представилось на первыхъ же шагахъ новаго пути со стороны диафрагмъ; требовалось найти пористый матеріалъ, возможно хорошо проводящій токъ и въ то же время возможно полно устраняющій диффузію, матеріалъ, противостоящій дѣйствию какъ щелочей, такъ и хлора, обладающій достаточной механической прочностью и, наконецъ, не дорогой. Въ виду сложности вопроса, не удивительно, что опыты подвигались впередъ такъ медленно, что лишь чрезъ четыре года фирмъ Грисгеймъ (*Chemische Fabrik Griesheim*), которая занялась этимъ вопросомъ за общій счетъ соединившихся фирмъ, удалось выработать вполне годный способъ электролиза. Къ сожалѣнію, способъ этотъ до сихъ поръ держится въ строжайшемъ секретѣ, и о немъ извѣстно лишь одно, что онъ работаетъ съ диафрагмами. Въ концѣ 1888 года былъ построенъ первый электролитическій заводъ для производства ѣдкихъ щелочей въ Грисгеймѣ, на 200 лош. силъ, а чрезъ 4 года оказалось уже возможнымъ расширить заводъ и удвоить производство. Въ настоящее время диафрагмовый способъ Грисгеймъ введенъ на 8—9 заводахъ, какъ въ Германіи, такъ и въ другихъ странахъ; у насъ въ Россіи, повидимому, на заводѣ общества „Электричество“ въ Зомбховицахъ. Кромѣ того, нѣкоторые заводы (напримѣръ, въ Monthey—Швейцарія) обладаютъ своими собственными диафрагмовыми способами, также отчасти держащими въ секретѣ; изъ нихъ способъ Гаргривса и Бэрда (*Hargreaves a. Bird*), примѣняющійся или примѣнявшійся на одномъ англійскомъ заводѣ, отличается отъ всѣхъ остальныхъ электролитическихъ способовъ производства щелочей тѣмъ, что въ видѣ первичнаго продукта онъ даетъ не ѣдкую, а углекислую щелочь.

Диафрагмовый способъ вскорѣ нашель себѣ конкуренцію со стороны двухъ другихъ методовъ электролитического производства щелочей: ртутнаго и огненножидкаго. Послѣ неудачныхъ попытокъ Англинса и Аплерѣйта, Гермита и др., Кастнеръ въ Англии первый выработалъ вполне пригодную конструкцию ртутнаго электролизатора. Съ другой стороны

недавно умершій австрійскій химикъ Келльнеръ, много лѣтъ работавшій въ той же области, выяснилъ точно условія, благоприятствующія быстрому разложению амальгамы водой и потому существенно важные для успѣшнаго хода всего процесса. Комбинированный способъ Кастнеръ-Келльнера примѣняется на нѣсколькихъ европейскіихъ и американскіихъ заводахъ. Число другихъ патентованныхъ ртутныхъ способовъ или, вѣрнѣе, аппаратовъ (такъ какъ самъ способъ электролиза вездѣ одинаковъ) чрезвычайно велико; изъ нихъ въ технику примѣняются, повидимому, еще только два: Родэна (въ Соед. Штатахъ) и Сольвэ (между прочимъ у насъ, на Лисичанскомъ заводѣ т-ва Любимовъ и Сольвэ). Полученіе ѣдкаго натра электролизомъ расплавленной поваренной соли съ жидкими свинцовыми катодами производится по способу Аккера у Ніагары; примѣнявшійся одно время на заводѣ въ Меданѣ (Савойя) способъ Гюлэна въ настоящее время брошенъ. Наконецъ, послѣднимъ по времени въ ряду различныхъ методовъ электролитическаго производства ѣдкихъ щелочей появился нѣсколько лѣтъ тому назадъ такъ называемый „колокольный“ способъ. Всѣ названные способы были уже неоднократно описаны въ „Электричествѣ“; не останавливаясь поэтому здѣсь еще разъ на ихъ описаніи, мы скажемъ лишь нѣсколько словъ объ относительныхъ преимуществахъ и недостаткахъ cadaго изъ четырехъ методовъ: огненножидкаго, диафрагмового, ртутнаго и колокольнаго. Первый отличается выгодно отъ остальныхъ тѣмъ, что даетъ вырабатываемый продуктъ—ѣдкій натръ не въ видѣ раствора, а непосредственно, безъ всякаго выпариванія, въ твердомъ видѣ; за то онъ требуетъ гораздо болѣе высокаго напряженія тока, чѣмъ остальные: 7 влт. вмѣсто 4—4½ в., и потому можетъ съ выгодой примѣняться лишь тамъ, гдѣ энергія чрезвычайно дешева. Три метода воднаго электролиза работаютъ приблизительно съ одинаковымъ напряженіемъ тока, ртутный и колокольный съ нѣскольکو болѣе высокимъ, чѣмъ диафрагмовый. Препятствія, встрѣченныя послѣднимъ въ видѣ трудности найти подходящій матеріалъ для диафрагмъ, въ настоящее время устранены; главнымъ недостаткомъ этого метода остается то обстоятельство, что получаемые изъ электролизаторовъ растворы заключаютъ въ себѣ наряду съ ѣдкимъ натромъ еще очень много неразложженной соли, которая должна быть выдѣлена кристаллизаціей. Этотъ самый недостатокъ, хотя повидимому, въ меньшей степени, свойственъ и колокольному методу; кромѣ того, послѣдній требуетъ огромнаго числа отдѣльныхъ колоколовъ (на заводѣ въ Ауссигѣ, гдѣ этотъ способъ впервые введенъ, ихъ считается до 15,000!), а слѣдовательно и большой площади для установки аппаратовъ. Наконецъ, ртутный методъ представляетъ то преимущество предъ диафрагмовымъ и колокольнымъ, что даетъ непосредственно очень крѣпкіе растворы чистаго ѣдкаго натра, безъ соли; недостатками его являются высокая цѣна первоначальной установки (требуется огромное количество дорогой ртути), а также нѣкоторыя затрудненія при производствѣ, вызываемыя горизонтальнымъ расположеніемъ ртутныхъ катодовъ. Въ настоящее время на одномъ русскомъ заводѣ производятся опыты въ широкомъ видѣ съ вертикальными ртутными катодами по способу автора этой статьи; если опыты эти увѣнчаются успѣхомъ, то недостатки ртутнаго метода будутъ устранены.

Относительно распространенія и размѣровъ электролитическаго производства щелочей вполне точныхъ данныхъ, къ сожалѣнію, не имѣется. Въ Европѣ въ настоящее время работаютъ 15—16 электролитическихъ заводовъ, изъ нихъ у насъ два: въ Лисичанскѣ (Любимовъ и Сольвэ) и Зомбховицахъ. О размѣрахъ производства даетъ нѣкоторое представленіе слѣдующая таблица Газенклевера, показывающая участіе электролитическаго метода въ производствѣ щелочей известнаго завода:

	Электролизомъ %	Способомъ Леблана %.
Германія . . . . .	65	35
Англія . . . . .	18	82
Франція . . . . .	19	81
Америка . . . . .	100	—
Австрія . . . . .	66	34
Испанія и Италія . . . . .	100	—
Россія . . . . .	55	45
Бельгія . . . . .	54	46

Одной изъ задачъ, связанныхъ съ электролитическимъ производствомъ щелочей, является утилизація выдѣляемаго у анодовъ хлора. Въ настоящее время онъ обыкновенно превращается въ бѣлизную известь; значительно меньшая часть его идетъ на производство хлороформа, хлорала и другихъ органическихъ хлоропродуктовъ. Но на рынкѣ бѣлизной извести, именно благодаря введенію электролитическаго метода, уже теперь замѣчается перепроизводство, и цѣны на этотъ продуктъ съ каждымъ годомъ падаютъ. Если принять во вниманіе, что на каждый пудъ каустической соды получается 3 пуда бѣлизной извести, то станетъ ясно, что въ дальнѣйшемъ будущемъ превращеніе хлора въ бѣлизную известь будетъ все менѣе и менѣе выгодно. Въ виду этого обстоятельства многіе изобрѣтатели направляютъ свои усилія на то, чтобы найти для электролитическаго хлора другія примѣненія. Наибольше заманчивымъ представлялось бы превращеніе его въ соляную кислоту, которое при достаточной простотѣ и дешевизнѣ дало бы электролитическому методу возможность совершенно вытѣснить собой способъ Леблана. Окончательнаго успѣха въ этомъ направленіи, однако, еще не достигнуто. Очень вѣроятно, что рѣшеніе вопроса будетъ найдено, пользуясь давно извѣстной реакціей между хлоромъ и сѣрнистымъ газомъ, причемъ образуются соляная и сѣрная кислоты, которыя легко могутъ быть отдѣлены другъ отъ друга; нѣсколько привилегій на специальный способъ проведенія этой реакціи уже взято нѣмецкимъ обществомъ «Consortium für elektrochemische Industrie». Помимо полученія двухъ названныхъ кислотъ, интересной задачей является здѣсь еще превращеніе энергіи реакціи между хлоромъ и сѣрнистой кислотой въ электрическую энергію; выдѣляемая этой реакціей теплота около 30 калорій, при полномъ превращеніи въ электрическую, давала бы около 0,7 вт.

Электролизъ хлористыхъ щелочей служитъ, какъ извѣстно, для производства еще двухъ рядовъ важныхъ продуктовъ: хлорноватокислыхъ (бѣлизныхъ) и хлорноватокислыхъ солей. Первое производство, вмѣстѣ съ очень немногими другими (производствомъ озона, водорода, кислорода и т. п.), занимаетъ въ электрохимической промышленности особое положеніе. Невозможность полученія, (по крайней мѣрѣ электролитическимъ способомъ) бѣлизныхъ солей въ твердомъ видѣ дѣлаетъ невыгоднымъ производство ихъ для продажи, тѣмъ болѣе, что, кромѣ большихъ расходовъ на фрахтъ, пришлось бы считаться съ легкой разлагаемостью растворовъ этихъ солей. Поэтому названное производство имѣетъ повсюду характеръ только вспомогательнаго, т. е. получаемые электролизомъ растворы потребляются на мѣстѣ, главнымъ образомъ для отбѣлки волоконистыхъ веществъ и бумажной массы. Одними изъ первыхъ пионеровъ въ этой области были русскіе техники Лидовъ, Тихомировъ и Степановъ. Способъ послѣдняго примѣняется или во всякомъ случаѣ примѣнялся на нѣсколькихъ русскихъ мануфактурахъ. Въ настоящее время наибольшимъ распространеніемъ пользуются электролизаторы Келльнера (изготовленные фирмой Сименсъ и Гальске) и Эттеля и Гааза. Въ томъ и другомъ аппаратѣ удается получать растворы, содержащіе до 38 гр. активного хлора въ литрѣ; такъ какъ, однако, полезное дѣйствіе тока тѣмъ меньше, чѣмъ больше уже образовалось въ растворѣ хлорное

ватистокислой соли, то обыкновенно бѣлизные растворы готовятся съ содержаніемъ не болѣе 13 гр. активного хлора въ литрѣ; чѣмъ дороже въ данномъ мѣстѣ соль и чѣмъ дешевле электрическая энергія, тѣмъ выше лежитъ наиболѣе выгодная концентрація активного хлора. Сколько нибудь определенныхъ данныхъ относительно распространенности электролитическаго метода въ производствѣ бѣлизныхъ солей, къ сожалѣнію, не имѣется; паденіе цѣны на бѣлизную известь является здѣсь, конечно, очень неблагоприятнымъ моментомъ; но все же съ увѣренностью можно утверждать, что примѣненіе электролиза въ данной области дѣлаетъ очень большіе успѣхи, въ особенности въ странахъ, располагающихъ дешевыми источниками энергіи.

Въ производствѣ хлорноватокислыхъ солей, специально калийной (такъ называемой бертолетовой), электролитическій методъ одержалъ одну изъ своихъ наиболѣе блестящихъ побѣдъ. Въ 1903 году на заводахъ, располагающихъ въ общемъ энергіей 40 тыс. лш. силъ, было получено 600—700 тыс. пудовъ бертолетовой соли, что составляетъ около 65% всего міроваго производства этого продукта. Первоначально, по извѣстному способу Галля и Монлора, электролизъ производился съ діафрагмами; въ настоящее время діафрагмы вездѣ оставлены, такъ какъ и безъ нихъ удается работать съ очень высокимъ полезнымъ дѣйствіемъ тока, въ особенности если къ электролизуемому раствору прибавляется, по предложенію Имгофа и Ледерлена, небольшое количество хромовокислой соли. Электролитическимъ окисленіемъ хлорноватокислыхъ солей легко получаютъ хлорнокислыя соли ( $MeClO_3$  «»  $\rightarrow$   $MeClO_4$ ), которымъ, повидимому, предстоитъ извѣстная роль въ производствѣ взрывчатыхъ веществъ.

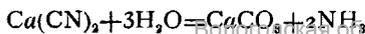
Къ тремъ названнымъ, наиболѣе важнымъ примѣненіямъ электролиза въ химической technikѣ примыкаетъ цѣлый рядъ менѣе крупныхъ электрохимическихъ производствъ. Большимъ распространеніемъ пользуется электролитическій методъ для полученія водорода и кислорода, изъ которыхъ первый служитъ главнымъ образомъ для наполненія воздушныхъ шаровъ, для освѣщенія и паянія свинца, оба же вмѣстѣ для полученія пламени гремучаго газа. Первые электролизаторы для разложенія воды въ большемъ видѣ конструированы въ Россіи въ 1888 г. Д. Лапиновымъ и во Франціи полковникомъ Рекеромъ. Въ настоящее время въ technikѣ примѣняются аппараты О. Шмидта, Гарути, Шоопа, Шуккерта и др. На нѣкоторыхъ заводахъ калийныхъ солей Стассфуртскаго округа электролизомъ пользуются для извлеченія, по способу Вюнше, брома изъ маточныхъ расоловъ. Окислительное дѣйствіе аноднаго кислорода (или взаимодѣйствіе разряжающихся аніоновъ) служитъ для полученія различныхъ солей, употребляемыхъ въ technikѣ въ качествѣ окислителей, какъ-то: марганцовокислыхъ, надсѣрнокислыхъ, надуглекислыхъ и т. д.; электролитическое же окисленіе примѣняется на извѣстномъ заводѣ Гохтъ (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.) для регенерации по способу Ле-Блана хромовой кислоты, употребляемой въ большемъ количествѣ при производствѣ ализарина.

Во всѣхъ перечисленныхъ процессахъ мы имѣли дѣло только съ электролитическими дѣйствіями тока, т. е. такими, гдѣ химическія реакціи вызываються переносомъ іоновъ отъ одного электрода къ другому, и гдѣ поэтому электрической токъ не можетъ быть замѣненъ другимъ видомъ энергіи. Совсѣмъ иной характеръ носитъ группа электротермическихъ процессовъ; здѣсь токъ служитъ исключительно для производства достаточно высокой температуры и самъ по себѣ не вызываетъ никакихъ специфическихъ реакцій. Поэтому съ одной стороны въ этихъ случаяхъ оказывается возможнымъ (и обыкновенно даже болѣе удобнымъ и выгоднымъ) пользоваться не только постояннымъ, но и переменнымъ токомъ; съ другой—

тѣ же самыя реакціи могутъ быть вызваны не только электрическимъ токомъ, но и любымъ другимъ методомъ нагрѣванія, лишь бы онъ давалъ требуемую высокую температуру. Но если такимъ образомъ теоретическое примѣненіе тока въ данной области не вносить ничего существенно новаго, специфическаго, то на практикѣ дѣло принимаетъ совсѣмъ иной оборотъ. Достиженіе въ технику крайне высокихъ температуръ до настоящаго времени оказывается осуществимымъ только при помощи электрическаго тока, и, напримѣръ, обширные и поглотившіе массу денегъ опыты Борхерса надъ производствомъ кальцій-карбида безъ электричества окончились полной неудачей. Неудивительно поэтому, что введеніе въ технику (главнымъ образомъ трудами Моассана, Вильсона, Эчсона и другихъ французскихъ и американскихъ ученыхъ и техниковъ) электрическаго печи вызвало новую эпоху въ производствѣ цѣлаго ряда продуктовъ. Важнѣйшіе изъ нихъ: кальцій-карбидъ, карборундъ и искусственный графитъ. Карбидная промышленность, возникнувъ въ срединѣ 90-хъ годовъ, (въ первый разъ производство карбида было введено въ концѣ 1894 г. на заводѣ «Aluminium Actien-Gesellschaft Neuhausen» у Рейнскаго водопада) уже чрезъ нѣсколькое лѣтъ достигла пышнаго расцвѣта. Чрезвычайное развитіе электротехники, особенно нѣмецкой, въ 90-ыхъ годахъ заставило электротехническія фирмы обратиться къ усиленнымъ поискамъ новыхъ примѣненій для своихъ динамомашинъ, и одной изъ областей, привлечшихъ къ себѣ вниманіе съ этой стороны, сдѣлалась карбидная промышленность. Карбидные заводы стали строиться въ огромномъ числѣ, въ расчетѣ на прямо безграничный сбытъ карбида и чуть-ли не на вытѣсненіе ацетиленомъ другихъ способовъ освѣщенія. Результатомъ такого увлеченія явилось очень скоро перепроизводство, быстрое паденіе цѣны и острый кризисъ, погубившій значительную часть новооснованныхъ заводовъ. Въ настоящее время кризисъ миновалъ, и карбидная промышленность развивается спокойно, медленно, чѣмъ въ первые годы своего возникновенія, но за то безъ потрясеній. Размѣры и успѣхи ея видны изъ слѣдующихъ цифръ. По сообщенію Розамбера на конгрессѣ въ С.-Луи во Франціи потребление кальцій-карбида возрасло съ 270,000 пудовъ въ 1899 году до 870,000 пуд. въ 1903 г.; съ 1895 по 1902 гг. взято 2,346 привилегій, касающихся производства или примѣненія карбида и ацетилена; въ одномъ Парижѣ 10 фабрикъ заняты производствомъ ацетиленовыхъ фонарей для автомобилей. Въ Германіи, по сообщенію проф. Дифенбаха, около 60 городовъ и мѣстечекъ имѣютъ центральныя станціи ацетиленоваго освѣщенія. Ввозъ карбида въ Германію былъ въ 1901 году 581,560 пудовъ, въ 1902 г. 677,180 пуд. въ 1903 г. 844,860 пуд.

Такъ же успѣшно, хотя и въ менѣе широкомъ масштабѣ, развиваются созданныя Эчсономъ производства искусственнаго графита и карборунда, къ которому въ прошломъ году присоединился новый, открытый тѣмъ же Эчсономъ, продуктъ „силоксиконъ“, соединеніе кремнія съ углеродомъ и кислородомъ, обладающее выдающейся химической прочностью и потому представляющее интересъ для химической техники.

Рядъ попытокъ, направленныхъ къ примѣненію электрической печи для производства синильныхъ солей (получившихъ послѣдніе годы большое значеніе для извлеченія золота) не привелъ пока къ положительнымъ результатамъ. Но на пути этихъ изслѣдованій А. Франку и Г. Эрльвейну удалось натолкнуться на новый продуктъ „цианамидъ кальція“  $Ca(CN)_2$ , получающійся при продуваніи азота воздуха чрезъ расплавленный карбидъ кальція или барія. Цианамидъ разлагается водой съ выдѣленіемъ амміака:



и потому можетъ служить для удобренія почвы, взаменъ болѣе дорогихъ амміачныхъ солей и селитры. Опыты, произведенныя съ этимъ новымъ удобрительнымъ веществомъ на нѣсколькихъ сельскохозяйственныхъ станціяхъ въ Германіи, даютъ основаніе надѣяться для него на блестящую будущность.

Наконецъ, намъ остается указать еще на одно важное примѣненіе электротермическаго метода въ химической технику — производство фосфора. Въ этомъ случаѣ, правда, мы не имѣемъ предъ собою, какъ выше, совершенно новое производство, такъ какъ фабрично фосфоръ получается, какъ извѣстно, уже очень давно. Но электрическій методъ представляеть здѣсь настоящее существенныя преимущества, въ особенности съ гигиенической точки зрѣнія, что онъ почти всецѣло завладѣлъ промышленностью фосфора. Съ электрическихъ печами (по способу Паркера, Робинсона и Фадмана, изъ фосфатовъ, угля и песку) работаютъ крупнѣйшіе въ мірѣ производители фосфора, Альбрейтъ и Уильсонъ въ Ольдбэри (Англія) и ихъ филиальная фирма „Oldbury Chemical Co“ у Нигары, производящие около 10,000 пудовъ въ годъ, общество „Electron“ въ Грисгеймѣ, „Société d'Electrochimie“ въ Парижѣ и т. д.

Кромѣ двухъ рассмотрѣнныхъ методовъ, электролиза и электрическаго нагрѣванія, химія пользуется электрическимъ токомъ еще третьимъ образомъ: въ видѣ разрядовъ, тихихъ или искровыхъ. Механизмъ дѣйствія этихъ электростатическихъ разрядовъ еще не вполне выясненъ; вызываютъ ли они въ веществѣ особыя сотрясенія частицъ, влекушія за собой ихъ измѣненія; или же электрическая энергія и здѣсь, какъ въ электротермическомъ методѣ, превращается промежуточно въ тепловую; или активнымъ факторомъ являются сопровождающе разрядъ ультрафиолетовыя лучи (какъ полагаютъ Варбургъ для озона) и т. п. — не извѣстно. Въ химической технику электрическіе разряды получили пока важное значеніе только для производства озона, а въ послѣдніе годы приобрѣли выдающійся интересъ для производства азотной кислоты изъ атмосфернаго азота. Последнему вопросу въ нашемъ журналѣ была недавно посвящена специальная статья, а потому мы на немъ останавливаться не будемъ. Что же касается озона, то главнымъ полемъ его примѣненія является пока и вѣроятно останется и въ будущемъ — очистка питьевой воды. Фирмой Сименсъ и Гальске, которой мы главнымъ образомъ обязаны введеніемъ озона въ технику, а также голландскимъ обществомъ Фосмаръ-Лебрэ и другими, построено за послѣдніе годы нѣсколько крупныхъ установокъ для озонизаціи водъ, работающихъ вполне удовлетворительно. Озонъ почти совершенно уничтожаетъ органическіе зародыши; такъ въ опытахъ съ водой изъ рѣки Шпрее, содержащей отъ 100,000 до 600,000 зародышей въ 1 куб. см., число ихъ послѣ озонизаціи упало до ничтожныхъ размѣровъ — не болѣе 9 на 1 куб. см. (практически вода признается годной къ питью и безвредной при содержаніи 100 зародышей въ 1 куб. см.). Новые озонизаторы Сименсъ и Гальске даютъ 20—25 гр. озона на 1 лош. силу; для озонизаціи 1 куб. метра (=80 ведеръ) воды требуется въ среднемъ 2 грм. озона. Озонъ находитъ себѣ, повидимому, примѣненіе также въ нѣкоторыхъ химическихъ производствахъ: для полученія ванилина окисленіемъ изозейнола, въ производствѣ линолеума и т. д.

Всѣ описанныя примѣненія электрическаго тока относятся къ неорганическимъ производствамъ; роль электротехники въ органической технику равна пока нулю или, во всякомъ случаѣ, ничтожна. Масса труда потрачено и въ этой области; напомнимъ лишь объ обширныхъ и во многихъ отношеніяхъ образцовыхъ изслѣдованіяхъ Эльбса, Габера, Лоба и другихъ надъ электролитическимъ возстановленіемъ органическихъ нитросоединеній. Но какъ ни интересны эти изслѣдованія сами по себѣ, для техники они пока остаются безплодными. Съ одной стороны дѣйствіе

электролиза на органическія соединенія оказывается гораздо сложнѣй и разнообразнѣй, чѣмъ на неорганическія; съ другой, благодаря малой растворимости органическихъ соединеній въ водѣ, для ихъ электролиза приходится прибѣгать къ другимъ, болѣе дорогимъ и менѣе удобнымъ растворителямъ, какъ спиртъ; далѣе, необходимость пользоваться діафрагмами—такъ какъ иначе реакціи окисленія у анода и возстановленія у катода мѣшали бы другъ другу—особенно неприятна при работѣ съ органическими соединеніями, легко образующими побочные смолообразные продукты, забивающіе поры діафрагмъ; наконецъ, въ тѣхъ случаяхъ, когда всѣ эти затрудненія удавалось устранить, и электролизъ, казалось, готовъ былъ завладѣть даннымъ органическимъ производствомъ, онъ не былъ въ состояніи конкурировать со старыми способами въ силу большей дешевизны послѣднихъ: такъ было съ производствомъ анилина изъ нитробензола по извѣстному способу „Борингеръ и Сынъ“, которому въ первую минуту даже такой авторитетъ, какъ Гейссерманъ, предсказывалъ блестящую практическую будущность, и который оказался гораздо болѣе дорогимъ, чѣмъ обычное возстановленіе нитробензола въ анилинъ желѣзомъ и соляной кислотой. Подобная же неудача постигла пока многочисленныя попытки примѣненія электрическаго тока къ сахарному производству, къ дубленію кожъ и т. д.

### Электрометаллургія.

Въ металлургіи электрохимія встрѣчаетъ двѣ задачи, различныя какъ по своему предмету, такъ и по методу разрѣшенія: 1) добываніе металловъ изъ ихъ рудъ и другихъ встрѣчающихся въ природѣ соединеній, и 2) очищеніе металловъ, полученныхъ какими бы то ни было способомъ. Вторая задача, вообще говоря болѣе легкая, является и болѣе старой. Успѣшное рѣшеніе ея для одного—практически наиболѣе важнаго случая, для рафинаціи мѣди, найдено было, какъ мы уже видѣли, болѣе 25 лѣтъ тому назадъ. Огромные успѣхи и размѣры электролитической рафинаціи мѣди видны изъ слѣдующихъ цифръ: въ 1892 году міровое производство электролитической мѣди составляло не болѣе 195,000 пудовъ; въ настоящее время оно достигаетъ колоссальной цифры 17,5 мил. пудовъ, изъ коихъ 86,5% падаютъ на Соед. Штаты, 8,8% на Англию, 2,75% на Германію, 1,6% на Францію. У насъ электролитическая рафинаціи мѣди производилась, въ скромныхъ размѣрахъ, только на петербургскомъ заводѣ „Электролитъ“ и, кажется, на заводѣ бр. Николаевыхъ въ Москвѣ и Нижнемъ-Новгородѣ. Существовавшая нѣсколько лѣтъ тому назадъ электролитическая установка на самомъ крупномъ русскомъ мѣдиоплавильномъ заводѣ Бр. Сименсъ въ Кедабергѣ (Елизаветпольская губ.) въ настоящее время не работаетъ за убыточностью. Къ собственной рафинаціи примыкаетъ производство мѣдныхъ трубъ безъ шва по способамъ Эльмора и друг.

Кромѣ мѣди, электролизъ примѣняется также для рафинаціи цѣлага ряда другихъ металловъ: золота, серебра, никкеля, свинца и т. д. Методъ электролиза во всѣхъ случаяхъ по существу одинаковъ: изъ очищаемого металла изготовляются аноды, электролитомъ служитъ та или другая соль того же металла, на катодахъ осаждается чистый металл. Практическія затрудненія представляетъ обыкновенно получение металлическихъ осадковъ въ достаточно плотномъ, чисто металлическомъ видѣ; такъ никкель при своемъ электролитическомъ выдѣленіи обладаетъ стремленіемъ къ тонкослойчатой структурѣ, свинецъ и серебро легко выдѣляются въ видѣ кристалловъ, цинкъ—въ губчатомъ видѣ и т. д. Употребленіемъ соответствующихъ солей очищаемого металла и различными примѣсями къ электролизуемому раствору по большей части удалось устранить эти препятствія. Въ этомъ отношеніи особенно интересенъ при-

мѣняемый въ Америкѣ способъ Беттса для рафинаціи свинца-металла, который особенно упорно не поддавался электролитическому выдѣленію въ плотномъ, металлическомъ видѣ; Беттсъ достигъ полной успѣха, употребляя въ качествѣ электролита свинцовую соль кислотъ, до тѣхъ поръ не примѣнявшихся въ электрохимической техникѣ, именно кремнефтористо водородной; кромѣ того, требуемому осажденію свинца способствуетъ прибавка къ раствору небольшого количества желатинны. Къ главѣ объ электролитической рафинаціи металловъ слѣдуетъ, пожалуй, отнести также полученіе олова изъ обрѣзковъ бѣлой жести.

Къ рѣшенію второй задачи электрометаллургіи—извлеченію и добыванію помощью электричества металловъ изъ ихъ природныхъ соединеній—привлекались оба главные метода, съ которыми мы познакомились выше: методъ электролиза и электротермической, причемъ первый, какъ въ примѣненіи къ воднымъ растворамъ, такъ и къ сплавленнымъ солямъ. Строго говоря, тѣ способы, которые имѣютъ своимъ предметомъ, и дѣйствительно примѣняются въ техникѣ для извлеченія металловъ путемъ воднаго электролиза, не вполне отвѣчаютъ первоначально поставленной задачѣ: мы видимъ здѣсь не непосредственное извлеченіе помощью электричества металловъ изъ ихъ рудъ, а лишь выдѣленіе ихъ изъ уже готовыхъ растворовъ, полученныхъ какимъ нибудь другимъ, чисто химическимъ путемъ. Важнѣшее изъ относящихся сюда производствъ—это извлеченіе золота изъ золотоносныхъ песковъ и специально шлаковъ, особенно распространенное на прискахъ Трансваала, гдѣ оно примѣняется къ такъ называемому „tailings“. Изъ многочисленныхъ способовъ наибольшимъ успѣхомъ пользуется способъ Сименсъ и Гальске, по которому золото изъ шлаковъ извлекается разбавленнымъ растворомъ синильнаго калия, а электролизъ производится съ желѣзными анодами и свинцовыми катодами; изъ шлаковъ съ содержаніемъ 8 грм. золота въ тоннѣ получается такимъ путемъ около 70% золота; на 1 тонну шлака тратится около 0,1 кило синильнаго калия. Одно время много усилій прилагалось различными изобрѣтателями на то, чтобы соединить оба процесса—раствореніе золота и его осажденіе электролизомъ—въ одинъ; до сихъ поръ подобныя попытки (напримѣръ, много нашу мѣвши въ свое время способъ Пелетанъ-Клеричи) ни къ чему не привели, да и врядъ ли имѣютъ шансы на успѣхъ, уже въ виду огромныхъ массъ руднаго матеріала, изъ которыхъ приходится извлекать сравнительно ничтожныя количества золота; да кромѣ того, отъ сліянія обоихъ процессовъ въ одинъ въ данномъ случаѣ нельзя вовсе ожидать существеннаго uproценія и удешевленія производства.

Изъ другихъ металловъ электролитическое осажденіе изъ растворовъ, полученныхъ химическимъ путемъ, примѣняется еще къ цинку и никкелю, правда пока еще въ довольно скромныхъ размѣрахъ. Обстоятельствомъ, служащимъ здѣсь препятствіемъ широкому примѣненію электролиза, является упомянутая уже выше трудность электролитическаго осажденія никкеля и цинка въ плотномъ, металлическомъ видѣ, трудность, которая тѣмъ болѣе даетъ себя чувствовать, чѣмъ менѣе чисты электролизуемые растворы.

Въ 80-хъ годахъ, когда дѣйствительность еще не успѣла уничтожить многія изъ надеждъ, возлагавшихся на новый методъ, одной изъ очень заманчивыхъ задачъ электрометаллургіи представлялось электролитическое извлеченіе металловъ непосредственно изъ рудъ. Типичнымъ и наиболѣе интереснымъ изъ относящихся сюда способовъ является извѣстный способъ Маркеше для извлеченія мѣди путемъ аноднаго растворенія ея изъ купферштейна. Въ лабораторіи этотъ способъ далъ настолько удовлетворительные результаты, что горнопромышленное общество Штольберга рѣшило ввести его у себя и по-

строило установку из 56 ванн. В самом начале работа шла прекрасно; трата энергии не превышала ожидавшейся, медь получалась очень чистой. Но уже через несколько дней картина изменилась; напряжение в ваннах стало чрезвычайно возрастать — с одного чуть ли не до пяти вольт, электролиз часто прерывался, а медь получалась все менее чистой; вскоре работа должна была быть приостановлена. Причинами неудачи были: накопление серы (медь из купферштейна растворялась, сера оставалась), т. е. образование очень плохо проводящего слоя на поверхности анодов; распадение анодов, терявших по мере растворения меди и железа свою крепость, и образование короткого замыкания между электродами отпадавшими кусками купферштейна; наконец, поляризация, вызывавшаяся окислением, содержащегося в купферштейне свинца в перекись. С подобными же обстоятельствами приходится считаться при всякой попытке пользоваться самой рудой или штейнами в качестве анодов, и потому не удивительно, что до сих пор в этом направлении не удалось достигнуть успеха.

Меньше внимания, чем на анодное извлечение металлов из руд, было до сих пор посвящено противоположному методу — катодному восстановлению. Между тем в этом пути в одном случае уже удалось придти к положительному результату: мы имеем в виду получение свинца из свинцового блеска по способу Салома, применяемому на заводе „Lead Reduction Co“ у Ниагары. По этому способу свинцовый блеск служит катодом при электролизе серной кислоты; сера восстанавливается катодным водородом в сероводород, свинец же остается нетронутым, в губчатом виде, годном непосредственно для изготовления аккумуляторных пластин.

Применение огненножидкого электролиза к получению металлов — правда, очень долгое время лишь в лабораторных размерах — имело за собой почти уже столетнюю историю. В 1808 году знаменитый английский физик и химик Дэви открыл щелочные металлы электролизом расплавленных гидридов натрия и кали. Но прошло ровно 80 лет прежде, чем открытый Дэви процесс мог быть использован технически: в 1888 г. хотя удалось американскому электрохимику Кастнеру (при этом только в применении к гидроду натрию, но не кали), по способу которого металлический натрий стал производиться сперва на английском заводе „Aluminium Company“ в Ольдбери, а вскоре затем и на нескольких других заводах. Из гидрида натрия в качестве сырого материала исходит также способ „Aluminium Industrie A. G. Neuhausen“, отличающийся от Кастнеровской конструкцией электролизаторов. Попытки пользоваться, вместо гидрида натрия, более дешевой поваренной солью (одна из первых сделана была нашим изобретателем Яблочковым) пока не увенчались успехом; очень серьезными препятствиями являются здесь высокая температура плавления поваренной соли и известные, неприятные для техники свойства хлора. Что касается размеров производства натрия, то точных чисел на этот счет не имеется; но, судя по тому, что один лишь американский завод „Niagara Electrochemical Co“ производит около 2700 кило в сутки, оно должно быть очень значительно. Главными применениями металлического натрия являются производства перекиси натрия, синильных солей, а в последние годы еще натрий-амида ( $\text{NH}_2\text{Na}$ ), употребляемого для получения индиго по способу фабрики Гокста.

Первое место по своему значению в ряду металлов, получаемых электролизом расплавленных солей, занимает, однако, не натрий, а другой металл — именно алюминий. В первый раз алюминий был получен электролитически из расплавленной смеси хлористых алюминия и натрия — 50 лет тому назад, Бунзеном и С.-Кларком. Десять лет спустя в

тем последний получил его также из другого соединения — криолита. Первый технический процесс производства алюминия — братьев Колье — был однако основан не на электролизе, а на термическом действии тока; притом в их печи получался не чистый алюминий, а сплав его с другими металлами. Годом же возникновения электролитического производства самого алюминия следует считать 1888 г., когда Навилль основал „Швейцарское металлургическое общество“ и построил у Рейнского водопада установку на 300 лошадей сил для производства этого металла из глинозема по известному способу Геру. Одновременно с этим и в том же направлении работа для „Всеобщей Компании электричества“ Килиани, получивший также вполне удовлетворительные результаты. Вскоре оба названные общества вошли между собой в соглашение и основали известную фирму „Aluminium Industrie Act. Ges.“, располагающую в настоящее время на своих трех заводах (в Нейгаузен, Рейнфельден и Ленд-Гаштейн) энергией около 25,000 лошадей сил и являющуюся одним из наиболее крупных производителей алюминия. Интересно замечать, что одним из очень крупных препятствий, встреченных в начале новой промышленности, была трудность получения достаточно чистого, бедного кремнеземом глинозема, в настоящее время Нейгаузенский завод получает глинозем с 99,0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и только 0,18%  $\text{SiO}_2$  от химического завода „Berthius & Co.“ в Силезии. Независимо от Геру и Килиани над электролитическим получением алюминия работали еще другие техники, в особенности Минэ во Франции и Галль в Соед. Штатах. По способу последнего работает наиболее крупная алюминиевая фирма в мире „Pittsburgh Reduction Company“ в Соединенных Штатах. Мировое производство алюминия выражается следующими цифрами\*):

	Энергия в в. л. силах.	Годов. произв. в тоннах.
Aluminium Industrie A.-G.		
Neuhausen . . . . .	4,500	675
Lend-Gastein . . . . .	15,000	2250
Rheinfelden . . . . .	5,000	750
British Aluminium Company.		
Foyers (Шотландия.) . . . . .	5,000	750
Sarpfos (Норвегия.) . . . . .	10,000	1500
Soc. Electrometallurgique française		
La Praz (Савойя) . . . . .	7,500	1125
Les Sordettes (Савойя) . . . . .	8,000	1200
Soc. des produits chimiques d'Alois		
Calypso (Савойя) . . . . .	10,000	1500
St.-Felix . . . . .	4,000	600
Pittsburg Reduction Comp.		
Niagara . . . . .	11,000	1650
Massena . . . . .	12,000	1800
Shavenigan (Канада) . . . . .	5,000	750

Что касается развития техники алюминиевого производства в ближайшем будущем, то существенных конструктивных усовершенствований ожидать здесь трудно. С электрохимической стороны очень важным успехом была бы замена глинозема сернистым алюминием, вопрос, над которым уже много работали и работают (между прочим русский техник Пеняков). Преимущество сернистого алюминия заключалось бы в следующем: гораздо бо-

\* Подсчет производительности произведен на основании числа лошадей соответствующих установок и потому только приблизительно (взят из „Chemiker Zeitung“ 1903 г., № 78)

дѣе низкій потенциалъ разложения, несравненно меньшею изнашиваніе угольныхъ анодовъ и т. п. Къ сожалѣнію, до сихъ поръ еще не найдено сколько нибудь простого и дешеваго способа производства названной соли.

Въ самое послѣднее время удалось воспользоваться электрическимъ токомъ для получения еще двухъ металловъ: желѣза и цинка. Электрическому производству желѣза у насъ была недавно посвящена специальная статья и намъ остается лишь отослать къ ней интересующагося предметомъ читателя. Цинкъ получается въ электрической печи по способу извѣстнаго шведскаго изобрѣтателя Де-Лавала въ Гафслундѣ у Сарафоскаго водопада (за первые 11 мѣсяцевъ 1904 года вывезено около 80 тыс. пуд. цинка) и въ Бельгійи, обществомъ «Société anonyme métallurgique procédée de Laval».

Въ заключеніе. можетъ быть, будетъ не лишне обратить вниманіе читателя на одинъ важный пунктъ въ вопросѣ о возможномъ полѣ распространения электрохимической и электрометаллургической промышленности, пунктъ, который къ тому же часто представляется въ невѣрномъ освѣщеніи. Часто приходится слышать мнѣніе, будто электрохимическая промышленность возможна лишь тамъ, гдѣ имѣются даровыя водяныя силы, и что она а priori обречена на неуспѣхъ при необходимости пользоваться топливомъ. Достаточно познаться съ фактическимъ положеніемъ вещей, чтобы убѣдиться въ невѣрности и предвзятости такого рода взгляда: изъ огромнаго числа мѣдно-рафинаціонныхъ заводовъ лишь самая малая часть пользуется силой воды; электролитическое производство щелочей и бѣлизной извѣсти зародилось и развилось въ Германіи и Англіи, пользуясь исключительно минеральнымъ топливомъ; оба русскіе электрохимическіе завода—Любимова и Сольва и „Электричество“ въ Зомбковицахъ работаютъ на углѣ, и т. д. Дѣло въ томъ, что во всѣхъ электрохимическихъ производствахъ, кромѣ силы, требуются еще сырые матеріалы: соли, уголь (въ качествѣ химическаго реактива, а не топлива), извѣсть и т. д., матеріалы, которые далеко не всегда находятся тамъ же, гдѣ имѣется водяная сила и транспортъ которыхъ сюда можетъ обходиться очень дорого. Далѣе, для всякаго завода важно находиться возможно близко къ мѣстамъ сбыта своихъ готовыхъ продуктовъ—и въ этомъ отношеніи опять-таки мѣсто нахождения водяной силы не всегда оказываются въ благоприятныхъ условіяхъ. Наконецъ, слѣдуетъ помнить, что гидротехническія сооруженія часто стоятъ огромныхъ денегъ, такъ что проценты и погашеніе основнаго капитала ложится тяжелымъ бременемъ на все производство. Съ другой стороны во многихъ мѣстахъ топливо отличается большою дешевизной, напримѣръ, у насъ въ Донскомъ и Дюбровскомъ бассейнахъ, гдѣ на самомъ мѣстѣ можно пользоваться угольной мелочью, играющей чуть ли не роль отброса, или въ торфяникахъ Сѣверо-Западной Россіи; въ послѣднее время съ энергіей и успѣхомъ разрабатывается задача использования тепловой энергіи колониальныхъ газовъ и т. д. Въ виду всего этого къ вопросу о возможности въ данной странѣ или области развитія электрохимической промышленности, слѣдуетъ относиться очень осторожно и во всякомъ случаѣ нельзя рѣшать его а priori, на основаніи только одного того, имѣются ли въ ней или нѣтъ водяныя силы.

## НАУЧНЫЙ ОБЗОРЪ.

**Дѣйствіе тихаго электрическаго разряда на хлоръ.** Въ „Электричествѣ“ (1905 года № 13—14) уже сообщалось объ интересныхъ опытахъ Русса надъ дѣйствіемъ тихаго электрическаго

разряда на газообразный хлоръ. Теперь авторъ описываетъ, въ „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft“, свои изслѣдованія болѣе подробно. Кромѣ того, названному предмету посвящена, въ томъ же журналѣ, еще статья Фостера. Какъ уже было здѣсь указано, Руссъ опредѣляетъ степень активированія хлора тихими разрядами способностью его реагировать съ бензоломъ. Содержаніе активнаго хлора было такимъ образомъ исчислено до 1,8%, если операція производилась при 0°. При комнатной температурѣ активированіе почти совсѣмъ исчезаетъ; то же самое наблюдается, когда, при слишкомъ большой силѣ первичнаго тока, въ разрядной трубкѣ образуются искры, когда хлоръ слишкомъ высушенъ, или когда устранено дѣйствіе ультрафиолетовыхъ лучей. Активированіе ослабѣваетъ также, если, при сохраненіи прочихъ условій, увеличивается пространство, въ которомъ производится тихій разрядъ. Когда дѣйствію разряда подвергаются хлоръ и пары бензола вмѣстѣ, то въ кварцевомъ сосудѣ образуется активнаго хлора въ 5—7 разъ больше, чѣмъ въ стеклянномъ (благодаря большей проникаемости кварца для ультрафиолетовыхъ лучей); безъ присутствія бензола такого различія между кварцевыми и стеклянными сосудами не замѣчается, такъ какъ между активированнымъ и обыкновеннымъ хлоромъ, устанавливается равновѣсіе. Опыты Фостера касаются слѣдующихъ пунктовъ. Платиновый электродъ былъ насыщенъ активированнымъ хлоромъ, другой, такой же, обыкновеннымъ; затѣмъ были опредѣлены потенциалы того и другого электрода по отношенію къ различнымъ электролитамъ; такъ какъ разницы при этомъ не оказалось, то слѣдуетъ заключить, что активированный хлоръ не представляетъ собой какой-нибудь аллотропической модификаціи хлора съ большимъ содержаніемъ энергіи, или же что такая модификація немедленно разрушается въ прикосновеніи съ растворомъ. Никакого различія не удалось также обнаружить въ удѣльныхъ вѣсахъ активированнаго и обыкновеннаго хлора. Активированный хлоръ не уноситъ также съ собой изъ разряднаго сосуда электрическаго заряда. Фостеръ полагаетъ поэтому, что при активированіи хлора не образуется видоизмѣненія хлора, а лишь ничтожныя количества какого-то промежуточнаго соединенія, которое оказываетъ чрезвычайно ускоряющее дѣйствіе на реакцію между хлоромъ и бензоломъ.

**Электростенолизъ и законъ Фарадея.** Названіемъ „электростенолизъ“ обозначается то полмѣченное еще Беккерелемъ старшимъ и изученное затѣмъ Брауномъ, Когеномъ и др., явленіе, что въ капиллярныхъ щеляхъ, трубкахъ и т. п., находящихся въ электролизуемомъ растворѣ на пути силовыхъ линий, образуется отложеніе металла (если электролизомъ служитъ соль тяжелаго металла) или перекисы металла (въ растворахъ солей свинца и кобальта). Это явленіе объясняютъ обыкновенно образованіемъ разности потенциаловъ между стекломъ (или вообще матеріаломъ, въ которомъ находится щель) и растворомъ. Ричардсъ и Лэси изслѣдовали теперь, не оказываетъ-ли электростенолизъ вліянія на обыкновенное отложеніе металла на катодѣ. Нижний конецъ стеклянной пробирки былъ нагрѣтъ и часть же погруженъ въ холодную воду, благодаря чему въ стеклѣ образовалась цѣлая сѣть тончайшихъ капиллярныхъ щелей. Этотъ конецъ былъ затѣмъ погруженъ въ обыкновенный серебряный вольтметръ, въ которомъ катодомъ служилъ тигель. Внутри пробирки былъ введенъ анодъ. Сравненіе съ мѣднымъ вольтметромъ, включеннымъ въ ту же цѣпь, показало, что количество осажденнаго на катодѣ серебра совершенно точно отвѣчаетъ закону Фарадея, такъ что электростенолизъ вліянія на него не оказываетъ.

**Ионизация в пламени.** Способность пламени проводить электрической токъ объясняется, какъ извѣстно, образованіемъ въ немъ, подъ влияніемъ высокой температуры, свободныхъ ионовъ. Новые опыты Массулье показываютъ, что эта ионизация обусловливается не только температурой пламени, но также и характеромъ совершающихся въ немъ химическихъ процессовъ. Массулье измѣрялъ силу тока, пропускавшагося пламенемъ горящаго сѣрнаго эфира при продуваніи чрезъ пламя шнурти углекислоты, и получилъ слѣдующія числа:

Скорость углекислоты въ часъ.	Цвѣтъ электродовъ.	Токъ.
0	яркооранжевый	28.10 <sup>-8</sup> амп.
9 литровъ	"	42. " "
18 "	оранжевый	62. " "
36 "	красный	82. " "
45 "	темнокрасный	70. " "
66 "	темный	66. " "

Такимъ образомъ продуваніе углекислоты до нѣкоторой предѣльной скорости, хотя и понижаетъ температуру пламени, очень сильно увеличиваетъ его электропроводность. Массулье объясняетъ это возрастающей диссоціацией углекислоты. Поэтому такіе газы, какъ воздухъ, въ которыхъ диссоціация исключена и которые уносятъ съ собой уже образовавшіеся въ пламени ионы, вызываютъ только уменьшеніе электропроводности пламени. (Comptes Rendus).

**Отраженіе катодныхъ лучей отъ тонкихъ металлическихъ листковъ.** Интересные опыты надъ отраженіемъ катодныхъ лучей были недавно произведены Варбургомъ и Вильямсомъ. Лучи, испускаемые подъ прямымъ угломъ двумя одинаковыми катодами, отражались отъ двухъ рефлекторныхъ анодовъ и падали на флуоресцирующій экранъ. Такъ какъ однородные катодные лучи при отраженіи теряютъ свою однородность, то фотометрическія измѣренія производились надъ ихъ магнитными спектрами. Для толстыхъ мѣдныхъ пластинокъ коэффициентъ отраженія найденъ 0,58; болѣе всего отражаются быстрые, менѣе отклоняемые лучи. Отраженіе катодныхъ лучей отъ тонкихъ металлическихъ листковъ совершается такъ же, какъ и отъ болѣе толстыхъ, пока скорость, т. е. потенциалъ разряда не достигаетъ нѣкоторой предѣльной величины— „критическаго потенциала“, послѣ чего коэффициентъ отраженія начинаетъ падать. Уменьшеніе отраженія наступаетъ прежде всего для наиболѣе отклоняемыхъ лучей; величина критическаго потенциала зависитъ какъ отъ металла, такъ и отъ толщины листка. Толщина листка, при которомъ наступаетъ измѣненіе отраженія, т. е. толщина поверхностнаго слоя, въ которомъ совершается отраженіе, равно для алюминія: при 1100 вольтмахъ—0,53  $\mu$  ( $\mu=0,001$  миллиметра), при 1650 в.—1,9  $\mu$ , при 2180 в.—2,44  $\mu$ ; въ болѣе плотной мѣди толщина этого слоя при 2780 влт. равна только 0,66  $\mu$ . (Chem. Centr. Blatt, 1905).

**Сопротивленіе металлическихъ проволокъ по отношенію къ переменнымъ токамъ съ большимъ числомъ періодовъ.** Какъ извѣстно, проводники оказываютъ переменнымъ токамъ большой частоты періодовъ большее сопротивление, чѣмъ постоянному току (явленіе Скина), и сопротивление вычисляется въ такихъ случаяхъ не по простой формулѣ Ома, а по формулѣ В. Томсона

$$R_w = \rho \frac{\int u^2 ds}{\left[ \int u ds \right]^2}$$

А. Брока и Туркини занялись недавно проверкой этой формулы для очень быстрыхъ электрическихъ колебаній, а именно разрядовъ конденсаторовъ съ частотой періодовъ отъ 142,000 до 3.800,000 въ секунду. Для этого они измѣряли въ каждый моментъ эффективную силу разряда  $J$  при помощи электродинамометра (отклоненіе  $\vartheta$ ) и нагрѣваніе  $E$ , вызывавшееся этимъ разрядомъ въ изслѣдуемой проволоцѣ. Затѣмъ опредѣлялось отклоненіе  $\vartheta$ , того же электродинамометра для постояннаго тока  $J_1$ , вызывавшаго въ той же проволоцѣ то же самое нагрѣваніе  $E$ . Если  $a$  и  $b$  означаютъ постоянныя электродинамометра и калориметра,  $R$ —сопротивленіе проволоки для переменнаго тока (разряда),  $R_1$ —для постояннаго, то  $R = \frac{\vartheta_1 R_1}{\vartheta}$  (такъ какъ  $\vartheta = aJ^2$ ;  $\vartheta_1 = aJ_1^2$ ;  $E = bRJ^2 = bRJ_1^2$ ). Результаты этихъ измѣреній заключаются въ слѣдующемъ: для немагнитныхъ металловъ (мѣди и платины) отступленія отъ формулы Томсона при умѣренной частотѣ тока не велики, но все же превосходятъ погрѣшность опытовъ и слѣдуютъ опредѣленному закону: сперва нагрѣваніе сильнѣй (т. е. сопротивление больше), затѣмъ, при дальнѣйшемъ увеличеніи частоты тока, наоборотъ слабѣй, чѣмъ того требуетъ формула. Числа, найденныя для желѣза, не имѣютъ уже ничего общаго съ формулой Томсона, причѣмъ они существенно зависятъ отъ силы тока. Нагрѣваніе оказывается гораздо болѣе слабымъ, чѣмъ то отвѣчало бы обычной проникаемости желѣза предъ насыщеніемъ, такъ что вмѣсто этой проникаемости въ формулу, для полученія согласія съ данными опыта, нужно было бы вставить въ 100 разъ большую. Мельхiorовая проволока показываетъ такія же отступленія, какъ желѣзная, но въ значительно меньшей степени. (Comptes Rendus).

**Объ отношеніяхъ между электролитическими процессами и температурой электродовъ.** Довольно обширная, посвященная этому вопросу работа В. Мольденгауера распадается на три части. 1) Какими тепловыми измѣненіями сопровождаются электролитическіе процессы у электродовъ? Бути давно уже показалъ, что въ мѣстахъ касанія электродовъ съ электролитомъ возникаютъ тепловые эффекты (выдѣленіе или поглощеніе теплоты), вполне аналогичные извѣстному явленію Пельтье и даже подчиняющіеся одному съ ними закону Томсона:  $W$  (теплота)  $= \frac{T}{A} \frac{dp}{dT} (T - \text{абсол. температура}) \frac{dp}{dT}$  —измѣненіе потенциала въ зависимости отъ  $T$ ,  $A$ —механической эквивалентъ теплоты). Какъ показалъ далѣе Оствальдъ, выдѣляемую (или поглощаемую) у электродовъ теплоту можно рассматривать, какъ сумму двухъ величинъ: во-первыхъ, теплоты, освобождаемой или поглощаемой при переходѣ текущаго электричества съ потенциала электрода на потенциалъ электролита; во-вторыхъ, теплоты, освобождаемой или поглощаемой при образованіи ионовъ изъ вещества электрода или, наоборотъ, при разряженіи ионовъ электролита у поверхности электрода. Оствальдъ указалъ также методъ, которымъ можно отдѣлить обѣ эти тепловыя величины одну отъ другой. Пользуясь этимъ методомъ, Мольденгауеръ въ первой части своей работы вычислилъ анодное нагрѣваніе (то есть собственный эффектъ Пельтье) для ряда металловъ. Наиболѣе сильное нагрѣваніе: + 0,085 калорій на 1 амперъ-секунду, показываетъ желѣзо; наименѣе сильное: + 0,021 калорій, свинецъ; охлажденіе найдено въ галли и серебрѣ. 2) Измѣренія разности температуръ между электродомъ и электролитомъ. Относящіяся сюда опыты производились слѣдующимъ образомъ. Электродъ, температура котораго измѣнялась, состоялъ изъ небольшой, закрытой снизу платиновой трубки, въ которую вводился термометръ

съ дѣлениями въ 0,1°; въ пространство между шарикомъ термометра и стѣнками трубки наливалась ртуть. Посреди электролита помѣщался второй термометръ, также съ дѣлениями 0,1°. Отсчитываніе обоихъ термометровъ производилось каждый разъ лишь послѣ того, какъ показываемыя ими температуры становились постоянными (первое время послѣ замыканія тока температура подымается, благодаря развитію джоулевой теплоты). Особенно значительное нагреваніе анода найдено при электролизѣ растворовъ сѣрной кислоты, причемъ нагреваніе возрастаетъ, какъ съ концентраціей кислоты, такъ и съ силой тока; въ 72% кислотѣ при плотности тока 90 амперъ разница между температурой анода и электролита достигла 12,3°. Температура катода, наоборотъ, оказывается ниже температуры электролита; но эффектъ здѣсь вообще очень слабъ; при плотности току амперъ въ 33% кислотѣ охлажденіе катода было только 0,2°. Значительно менѣе сильные эффекты получаютъ, если анодъ изготовленъ не изъ гладкой платины, а изъ платинированной, что стоитъ въ связи съ уменьшеніемъ потенциала такого анода. Кромѣ сѣрной кислоты, авторомъ изслѣдованы еще кислоты фосфорная и соляная, ѣдкій кали, углекислый калий, сѣрнокислый аммоній и хлористый калий. Не имѣя возможности останавливаться на этихъ деталяхъ, перейдемъ къ послѣдней, практически наиболѣе интересной части работы Мольденгауэра. 3) Можеть ли искусственное охлажденіе (или нагреваніе) электродовъ оказать вліяніе на образованіе опредѣленныхъ соединеній? Изслѣдовавшійся электродъ (анодъ) состоялъ изъ платиновой трубки, въ которой циркулировала холодная или горячая вода и находился термометръ. Изслѣдованы были слѣдующіе процессы: образованіе надсѣрной кислоты, надсѣрнокислаго аммонія, надуглекислаго калия и электролизъ 20% раствора хлористаго калия въ присутствіи 1% ѣдкаго кали. Въ первыхъ трехъ случаяхъ охлажденіе анода въ большей или меньшей степени увеличиваетъ выходъ добываемаго продукта, причемъ вліяющимъ факторомъ служитъ также концентрація раствора. Такъ, при электролизѣ сѣрной кислоты вліяніе охлажденія анода на образованіе надсѣрной кислоты тѣмъ значительнѣй, чѣмъ кислота менѣе крѣпка; напримѣръ, съ кислотой уд. в. 1,345 выходъ надсѣрной кислоты безъ охлажденія анода равенъ 54,6%, съ охлажденіемъ до  $-2^{\circ}$ : 76%; съ кислотой уд. в. 1,45 выходъ при такомъ же охлажденіи увеличивается уже только на 8,3% (съ 71,7% до 80,0%). Но особенно интересно, что при еще большей концентраціи кислоты охлажденіе анода не только не усиливаетъ, а наоборотъ, ослабляетъ и даже почти совсѣмъ подавляетъ образованіе надсѣрной кислоты. Авторъ объясняетъ это явленіе тѣмъ, что при охлажденіи анодовъ въ очень крѣпкой кислотѣ подавляется диссоціація частицъ  $H_2SO_4$  на іоны  $H$  и  $HSO_4$ , изъ которыхъ должны образоваться частицы надсѣрной кислоты  $H_2S_2O_8$ . При опытахъ электролиза растворовъ хлористаго калия (20%  $KCl + 1\% KOH$ ) анодъ подвергался какъ охлажденію, такъ и нагреванію. Максимальный выходъ, какъ хлорноватокислаго калия одного, такъ и вмѣстѣ съ хлорноватокислымъ получается (63,5%  $KClO$  и 10,8%  $KClO_2$ ) при температурѣ анода въ 18°; при охлажденіи выходъ  $KClO_2$  очень быстро падаетъ, но и выходъ  $KClO$  также уменьшается; при температурѣ анода = 0° образуется только хлорноватокислая соль (52,1%). Наоборотъ, при нагреваніи анода усиливается образованіе бертолетовой соли и очень быстро уменьшается образованіе хлорноватокислой.

(Zeitschr. f. Elektrochemie.)

## О Б З О Р Ъ.

**Испытанія трансформаторовъ на электрическихъ станціяхъ.** Испытанія трансформаторовъ можно раздѣлить на 4 класса:

I. Предварительныя испытанія: коэффициентъ трансформации.

II. Испытанія безопасности: нагреваніе, изоляція.

III. Испытанія, опредѣляющія условия работы: сопротивление, паденіе напряжения, реакція самоиндукціи.

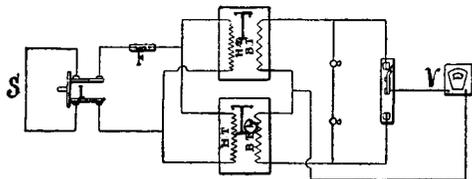
IV. Испытанія экономичности трансформатора: потери въ желѣзѣ и мѣди; отдача трансформатора.

Большинство изъ указанныхъ испытаній производится при постройкѣ трансформаторовъ. Однако, полезно, чтобы быть увѣреннымъ въ коэффициентѣ трансформации и полярности трансформатора, а также въ состояніи его изоляціи, повторить нѣкоторыя изъ этихъ испытаній.

Точность результатовъ испытаній зависитъ отъ многихъ условий: нужно примѣнять соединительные проводники возможно короче и съ наилучшей изоляціей; кромѣ того, нужно считаться съ тѣмъ, что большинство приборовъ даютъ наиболѣе вѣрныя показанія между 0,25 и 0,75 ихъ шкалы.

Коэффициентъ трансформации и полярность трансформатора. Во многихъ случаяхъ важно знать коэффициентъ трансформации; прежде всего — для трансформаторовъ, находящихся въ цѣпи потребителей, такъ какъ сила свѣта и долговѣчность лампъ накаливанія зависятъ отъ напряжения въ свѣти; кромѣ того, въ трансформаторахъ, соединенныхъ параллельно, при неравенствѣ коэффициентовъ трансформации образуются токи, циркулирующіе отъ одного трансформатора къ другому. Помимо этого, для этихъ трансформаторовъ необходимо еще знать и полярность, такъ какъ мгновенное направленіе тока должно быть во всѣхъ одно и тоже. Для этой цѣли производятся сравненія съ трансформаторомъ-эталономъ, коэффициентъ трансформации и полярность котораго извѣстны, по схемѣ, указанной фиг. 1.

Если трансформаторы соединены параллельно, лампы  $L$  горятъ полнымъ свѣтомъ. Показанія вольт-



$T_1, T_2$ —трансформаторы, П.Т.—первичная, В.Т.—вторичная обмотка,  $S$ —рабочіе провода,  $V$ —вольтметръ,  $I$ —выключатель.

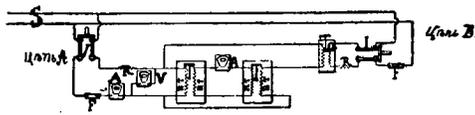
Фиг. 1.

метра дадутъ неизвѣстный коэффициентъ трансформации въ функціи коэффициента трансформации трансформатора эталона.

**Нагреваніе.** Для трансформаторовъ значительной мощности единственнымъ практическимъ методомъ испытанія является дифференціальныи способъ, гдѣ вся истраченная энергія не превышаетъ энергіи, потерянной въ двухъ трансформаторахъ, употребляемыхъ для испытанія.

Въ первой схемѣ (фиг. 2) цѣпи  $A$  и  $B$  доставляютъ въ первичныя обмотки трансформаторовъ количества энергіи, теряемая въ желѣзѣ и мѣди. Амперметръ, включенный въ цѣпь высокаго напряжения, даетъ величину потерь въ мѣди. Назначеніе вспомогательнаго трансформатора состоитъ въ пониженіи напряжения до такой величины, чтобы по обмоткамъ проходилъ токъ такой же силы, какъ при полной

нагрузкѣ. Испытаніе производится слѣдующимъ образомъ; прерыватель цѣпи А оставляютъ сначала открытымъ, замыкаютъ прерыватель цѣпи В и регулируютъ напряженіе до тѣхъ поръ, пока амперметръ въ цѣпи высокаго напряжения не покажетъ нормальной силы

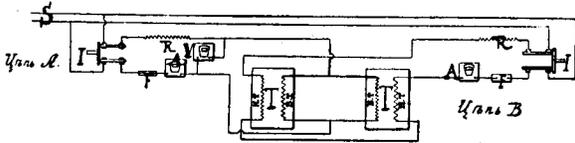


Т, Т—трансформаторы, Н.Т.—первичная, В.Т.—вторичная обмотка, S—рабоче провода, А, А—амперметры, V, V—вольтметры, I, I—выключатели, R, R—реостаты.

Фиг. 2.

тока. Тогда замыкаютъ А и регулируютъ сопротивленія до тѣхъ поръ, пока не получится нормальное напряженіе, сохраняя при этомъ нормальный токъ въ цѣпи высокаго напряженія.

Схема, указанная на фиг. 3, предпочтительнѣе въ тѣхъ случаяхъ, когда трудно получить токъ очень



Т, Т—трансформаторы, А, А—амперметры, V—вольтметры, R, R—реостаты, I, I—выключатели, S—рабочая линія.

Фиг. 3.

большой силы, необходимой для опредѣленія потерь въ мѣди обмотки низкаго напряженія.

Испытанія изоляціи. Компания Вестингаузъ производитъ надъ своими трансформаторами на 2000 влт. слѣдующія испытанія изоляціи: 10000 вольтъ въ продолженіе 5 минутъ между обмоткой высокаго напряженія и обмоткой низкаго напряженія, соединенной съ сердечникомъ и остовомъ трансформатора и съ землей; 4000 влт. между обмоткой низкаго напряженія и сердечникомъ; кромѣ того, трансформаторъ испытывается при разомкнутой вторичной обмоткѣ на напряженіе, равное двойному рабочему въ продолженіи 30 минутъ и на тройное въ продолженіи 5 минутъ. Для этихъ испытаній необходимо обладать трансформаторомъ, дающимъ необходимое напряженіе и автотрансформаторомъ для регулированія его. Измѣренія напряженія можно производить посредствомъ электростатическаго вольтметра или искромѣра. Къ послѣднему способу нужно прибѣгать только въ крайнемъ случаѣ, такъ какъ при разрядѣ черезъ искромѣръ изоляція трансформатора подвергается большому напряженію. Если не имѣется въ распоряженіи трансформаторъ для необходимыхъ высокихъ напряженій, можно пользоваться способомъ параллельнаго соединенія первичныхъ обмотокъ нѣсколькихъ трансформаторовъ \*).

Испытаніе сопротивленія. Испытанія сопротивленія производятся или при помощи мостика Витстона или посредствомъ опредѣленія напряженія въ обмоткахъ трансформатора. Послѣдній способъ удобнѣе для обмотокъ низкаго напряженія. Если обозначить черезъ  $t$  температуру трансформатора, R—сопротивленіе вольтметра,  $i$ —токъ въ амперметрѣ, включенномъ передъ вольтметромъ, то токъ въ обмоткѣ будетъ

$$i' = i - \frac{v}{R},$$

гдѣ  $v$ —показаніе вольтметра. Сопротивленіе при температурѣ  $t^0$  будетъ

$$x = \frac{v}{i'}.$$

При 25° сопротивленіе это будетъ

$$\frac{100 + 0,42 \times 25}{100 + 0,42 \times t} \times x.$$

Потери въ желѣзѣ и на возбужденіе. Чтобы измѣрить эти потери, включаютъ послѣдовательно съ первичной обмоткой и источникомъ тока амперметръ и ваттметръ; одинъ изъ зажимовъ вольтметра приключенъ посрединѣ между обоими приборами. При посредствѣ сопротивленій доводятъ напряженіе до нормальной величины; важно, чтобы это напряженіе не измѣнялось въ моментъ отсчета на приборахъ, такъ какъ потери въ желѣзѣ растутъ пропорціонально 1,6 степени магнитной индукціи. Потери въ желѣзѣ уменьшаются немного съ повышеніемъ температуры, но такъ какъ неизвѣстенъ законъ измѣненія температуры, то обыкновенно удовлетворяются измѣреніемъ при температурѣ въ 25° Ц.

Форма волны электродвижущей силы имѣетъ большое значеніе на потери на гистерезисъ; разница при волнахъ различныхъ формъ доходитъ до 10%. Сопротивленіе, вводимое для регулированія напряженія, имѣетъ своимъ послѣдствіемъ искривленіе формы волны, поэтому выгоднѣе, если возможно, измѣнять возбужденіе генератора, дающаго токъ для испытаній.

Токъ намагничиванія. Токъ въ первичной обмоткѣ трансформатора съ разомкнутой вторичной обмоткой I является результирующимъ двухъ токовъ, сдвинутыхъ на 90° другъ относительно друга, а именно тока  $i$ , идущаго на покрытие потерь въ желѣзѣ и тока намагничиванія  $i'$ . Величина послѣдняго равна

$$i' = \sqrt{I^2 - i^2}.$$

Токъ же I равенъ числу ваттъ, дѣленному на напряженіе.

Паденіе напряженія. Паденіе напряженія выражается отношеніемъ между напряженіемъ во вторичной обмоткѣ при полной нагрузкѣ и напряженіемъ при разомкнутой обмоткѣ при одномъ и томъ же напряженіи въ первичной обмоткѣ. Обыкновенно это отношеніе выражается въ % напряженія при полной нагрузкѣ.

Въ томъ случаѣ, когда трансформаторъ работает на цѣпь, не имѣющую индуктивныхъ приемниковъ тока, вродѣ индукціонныхъ двигателей и т. п.,—напр. на освѣтительную сѣть, то паденіе напряженія опредѣляется слѣдующими двумя факторами: 1) омическимъ сопротивленіемъ трансформатора и 2) реакціей цѣпи. Составляющая напряженія, которая расходуется на преодоленіе омическаго сопротивленія, по фазѣ совпадаетъ съ токомъ; другая же составляющая, которая появляется вслѣдствіе реакціи цѣпи, по фазѣ отличается отъ тока на 90°. При индуктивныхъ нагрузкахъ цѣпи необходимо принять во вниманіе и реакцію внѣшней цѣпи.

Отдача трансформатора. Отдачей трансформатора называется отношеніе мощности доставляемой трансформаторомъ къ мощности трансформируемаго тока.

Расчетъ отдачи трансформатора лучше всего будетъ понятенъ на примѣрѣ. Положимъ, что намъ нужно опредѣлить отдачу при полной и половинной нагрузкахъ трансформатора на 3 квт. при коэффициентѣ трансформанціи 0,1 и 60 періодахъ. Потери въ желѣзѣ составляютъ 57 ваттъ, сопротивленіе первичной обмотки 15 омовъ, а вторичной 0,15 ома.

Первичный нормальный токъ 1,5 ампера, а вторичный 15 амперъ.

\*) Въ этомъ случаѣ очень удобенъ способъ П. А. Ковалева см. «Электричество» за 1904 г. № 13.

При полной нагрузкѣ мы имѣемъ:

$$\begin{aligned} R_1^2 \text{ въ первичной обмоткѣ} &= 33,75 \text{ ваттъ} \\ R_2^2 \text{ во вторичной} &= 33,75 \text{ " } \\ \text{Потери въ желѣзѣ} &= 57 \text{ " } \\ \hline \text{всего} &= 124,50 \text{ ваттъ.} \end{aligned}$$

Мощность, доставляемая трансформаторомъ, 3000 ваттъ, мощность трансформируемаго токъ  $3000 + 124,5 = 3124,5$  ватта.

Отдача

$$= \frac{3000}{3124} = 0,9602.$$

При половинной нагрузкѣ производи такой же расчетъ получимъ отдачу въ 0,953.

Наиболѣе интересной для практики является средняя отдача трансформатора за извѣстный промежутокъ времени. Обыкновенные трансформаторы для освѣщенія нужно считать работающими подъ полной нагрузкой только 4 часа въ сутки, а все остальное время нагрузка равна нулю.

Въ этомъ случаѣ средняя отдача вышеуказаннаго трансформатора будетъ слѣдующая:

$$\begin{aligned} \text{Энергія, доставляемая транс-} \\ \text{форматоромъ, будетъ} & \dots 3000 \times 4 = 12000 \text{ ватт.-час.} \\ \text{Потери въ желѣзѣ за 24 часа} & 1368 \text{ вт.-ч.} \\ \text{Потери въ мѣди} & \dots \dots \dots 270 \end{aligned}$$

Истраченная энергія . 13638 вт.-ч.

Средняя отдача

$$= \frac{12000}{13638} = 0,879.$$

(Л'Е. Е. 1905).

**Можно ли ожидать на Уралѣ появленія электрометаллургической промышленности?** Подъ этимъ, сравнительно съ содержаниемъ статьи нѣсколько претенціознымъ заглавіемъ горн. инж. Л. Романовъ описываетъ въ майской и июньской книжкахъ Горнаго Журнала свои опыты надъ двумя электрометаллургическими процессами: выплавкой феррохрома и рафинаціи мѣди, а также излагаетъ нѣкоторыя соображенія относительно практической возможности введенія этихъ процессовъ на Уральскихъ заводахъ. Авторъ совершенно справедливо указываетъ на то обстоятельство, что „назначеніе Урала надо искать въ специализации его производства, изготовленія металла высокаго качества или спеціальнаго назначенія, такъ какъ борьба съ югомъ изъ-за рыночнаго сортаго желѣза дѣлается не подъ силу“. Такому направленію Уральской промышленности благоприятствовали бы какъ высокое достоинство желѣзныхъ рудъ и чистота топлива, такъ и разнообразіе и богатство минеральныхъ запасовъ. Къ сожалѣнію, авторъ пока ограничился изученіемъ двухъ названныхъ электрометаллургическихъ процессовъ, изъ которыхъ къ желѣзной промышленности, которая, конечно, составляетъ нервъ Уральской металлургии и которую, какъ будто, имѣетъ въ виду и самъ авторъ, относится лишь одинъ, да и тотъ имѣетъ сравнительно второстепенное значеніе. Наиболѣе же существенное въ разсматриваемомъ вопросѣ—электрическая выплавка спеціальныхъ сортовъ желѣза и стали, также какъ производство ферросилиція и различныхъ другихъ сплавовъ желѣза—оставлено авторомъ въ сторонѣ. Еще большимъ, однако, недостаткомъ работы г. Романова слѣдуетъ признать то, что его собственные опыты произведены довольно поверхностно и никоимъ образомъ не могутъ служить основой не только для правильной постановки, но даже для точнаго подсчета стоимости производства. Чтобы не быть голословнымъ, приведу

вкратцѣ нѣкоторыя данныя относительно опытовъ г. Романова. Опыты съ выплавкой феррохрома производились сперва въ Уральской химической лабораторіи, гдѣ въ распоряженіи автора былъ токъ 100—120 амперъ при 60—70 вольтгахъ. Получавшійся здѣсь продуктъ содержалъ до 63—64% хрома, 25—30% желѣза и 4, 5—6% углерода. Трата энергіи въ лучшихъ условіяхъ составляла 10 квт.-часовъ на 1 кило продукта, достигая, однако, иногда и 20 квт. Такую огромную трату энергіи (Heibling въ Putaух, какъ указываетъ самъ авторъ, обходился только съ 4 квт.), г. Романовъ совершенно правдоподобно объясняетъ недостаточностью стоявшей въ распоряженіи энергіи. Но интересно слѣдующее: при повтореніи опытовъ (отчасти г. Чемолосовымъ) въ большихъ размѣрахъ на Нижне-Исетскомъ казенномъ заводѣ, гдѣ имѣлся токъ 1000 амперъ при 50 влт., трата энергіи достигла 16,6 квт.-часовъ на 1 кило продукта, содержаніе же хрома въ продуктѣ еле достигало 32,5%! Г. Романовъ видитъ причину неудачи въ недостаточномъ содержаніи извести въ шлакахъ и сознается, что путь былъ выбранъ неудачно; но во-первыхъ, въ доказательство этого взгляда приводится лишь нѣсколько далеко не вполне достаточныхъ анализовъ, а главное—почему же опыты не были повторены въ лучшихъ условіяхъ? Неудачные опыты имѣютъ извѣстный интересъ для техники, указывая ей, какъ не слѣдуетъ работать. Но вѣдь въ концѣ концовъ этого мало; указаній же относительно того, какъ работать, г. Романовъ не даетъ.

Не лучше поставлены и опыты г. Романова надъ рафинаціей мѣди. Дѣлаемая имъ общія указанія относительно различныхъ деталей этого давно хорошо извѣстнаго процесса не представляютъ рѣшительно ничего новаго. То же, что могло бы быть интереснымъ, т. е. подробныхъ данныхъ, относящихся спеціально къ переработкѣ Уральскихъ сортовъ мѣди, мы въ работѣ г. Романова не находимъ; нѣтъ даже анализа рафинадной мѣди (голое указаніе, что въ ней 100% мѣди), нѣтъ точныхъ анализовъ рафинируемой черной мѣди (а между тѣмъ необходимо точно знать содержаніе въ ней такихъ примѣсей, какъ мышьякъ, сурьма и т. д.), нѣтъ цифровыхъ указаній относительно измѣненія состава электролита и т. д.

Нѣсколько большій интересъ, чѣмъ результаты опытовъ, представляютъ подсчеты г. Романова. Для феррохрома, при газовомъ производствѣ 10,000 пудовъ, подсчетъ этотъ слагается слѣдующимъ образомъ:

Руда . . . . .	4,800 руб.
Уголь . . . . .	1,000 "
Известь . . . . .	1,000 "
Рабочія руки . . .	6,660 "

13,460 руб.

Считая капиталъ на устройство въ 50,000 р. (не слишкомъ ли дешево? въ году при работѣ съ электрическими печами нельзя считать болѣе 250 рабочихъ дней; для суточного производства 40 пудовъ феррохрома по расчету самого автора потребуется установка на 270 квт.), амортизація составитъ 5,000 руб. въ годъ, т. е. всего, за исключеніемъ стоимости энергіи, 18,460 руб. въ годъ (а проценты на капиталъ? ремонтъ печей? электроды?). Стоимость энергіи г. Романовъ принимаетъ въ 3 к. за 1 квт.-часъ, что даетъ (при тратѣ 10 квт.-часовъ на 1 кило продукта) расходъ 5 р. 80 к. съ пуда товара. Всего же, значить, 1 пудъ феррохрома съ содержаніемъ до 65% Cr обойдется въ 6 р. 65 к. Пермскій же заводъ платилъ въ последнее время за 60% феррохромъ 12 руб., а за каждый % хрома свыше 30 коп. добавочныхъ, т. е. всего за 65% продуктъ 13 р. 50 к.

Подсчетъ стоимости электролитической рафинаціи мѣди производится г. Романовымъ слѣдующимъ

Погашение и % стоимости установки, по смѣтѣ Сименсъ и Гальске, съ тонны . . . . .	14 р. 40 коп.
Амортизация мѣди, иммобилизированной въ ваннахъ въ теченіе 4 мѣсяцевъ . . . . .	12 " — "
Электрическая энергія (1 киловатъ-часъ=3 коп) . . . . .	13 " 63 "
Отливка анодовъ и изготовленіе катодовъ . . . . .	12 " — "
Надзоръ . . . . .	5 " — "
Администрація . . . . .	10 " — "
Обновленіе растворовъ . . . . .	12 " — "

79 р. 03 коп.

Такимъ образомъ, электролитическая рафинація мѣди должна стоить около 80 руб. съ тонны. Очищеніе черной мѣди сухимъ путемъ на Пышлинскомъ заводѣ обходится только въ 66 р. съ тонны, т. е. на 14 р. дешевле. Но въ пользу электролитического метода все же говорятъ два важныхъ обстоятельства: 1) получаемая сухимъ путемъ мѣдь содержитъ въ себѣ до 0,32% примѣсей, какъ известно, очень вредно дѣйствующихъ на электропроводность мѣди; поэтому электролитная мѣдь всегда значительно (рублей на 37 — 45 съ тонны) дороже очищенной сухимъ путемъ; 2) при электролизѣ получается содержащееся въ сырой мѣди золото, содержаніе котораго въ черной мѣди Верхъ-Исетскихъ заводовъ составляетъ отъ 43 зол. 7 долей до 52 зол. 37 дол., что даетъ 2 р. 50 к.—3 р. съ пуда мѣди.

**Полученіе азотной кислоты при помощи электричества.** Этому стоящему на очереди дня вопросу посвящены два новыхъ изслѣдованія: Росси и Ставенгагена. Росси опредѣлялъ количества окиси и двуокиси азота, образующихся при горѣніи Нернстовской лампочки въ различныхъ условіяхъ. Воздухъ продувался чрезъ лампочку съ различной быстротой и при различной силѣ тока. Выходъ окисловъ азота быстро возрастаетъ вмѣстѣ съ силой тока, т. е. съ температурой: въ лампочкѣ съ 0,22 ампера ихъ совсѣмъ не образовалось, при 0,25 амперахъ (прочія условія тѣ же) образовалось уже 3,3 куб. см. NO, при 0,28 амп.—6,5 куб. см. При сохраненіи прочихъ условій, количество образуемой окиси не зависитъ отъ быстроты продуваемой чрезъ лампочку струи воздуха, т. е. отъ количества воздуха, подвергаемаго дѣйствію лампочки; такъ, въ одинъ и тотъ же промежутокъ времени получалось одно и то же количество окиси азота, было ли пропущено чрезъ лампочку 5 литровъ воздуха, или 10, или же воздухъ вообще оставался въ покоѣ. Выходъ окиси пропорционаленъ давленію, такъ какъ, напримѣръ, при двухъ атмосферахъ въ активномъ пространствѣ лампочки заключаются вдвое больше воздуха, чѣмъ при одной. При давленіи 100 атмосферъ Росси получилъ въ лампочкѣ съ 1 амперомъ изъ 5,2 литра воздуха въ теченіе 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> часовъ 100 куб. см. NO. Если внутри лампочки находится крѣпкая сѣрная кислота, поглощающая окислы азота по мѣрѣ ихъ образованія, то выходъ окисловъ сильно возрастаетъ. Скорость реакціи уменьшается по мѣрѣ того, какъ она идетъ дальше, т. е. съ исчезновеніемъ кислорода. Уменьшеніе это тѣмъ рѣзче, чѣмъ подъ большимъ давленіемъ производится реакція.

Инымъ образомъ, а именно пользуясь пламенемъ вольтовой дуги, ставилъ свои опыты Ставенгагенъ. Вольтова дуга производилась внутри фарфоровой трубки, чрезъ которую продувался воздухъ; трубка охлаждалась Либиховскимъ холодильникомъ. Длина дуги была 5—10 см.; электродами служили 2 желѣзныхъ или никкелевыхъ стержня. Дуга получала свой токъ отъ индукціонной катушки съ искрой 33 см., питающей катушку постоянный (прерывавшійся) токъ (при этомъ замѣтно возрастаетъ также полез-

рывателемъ Венельта) токъ имѣлъ 15—18 амперъ, при напряженіи 100—110 вольтъ, такъ какъ коэффициентъ превращенія этой катушки равенъ приблизительно 1 : 213, то протекавшій чрезъ дугу токъ имѣлъ около 0,07 ампера при 2000 вольтъ. Образовавшіеся окислы азота поглощались и опредѣлялись различными способами (крѣпкимъ желѣзнымъ купоросомъ, крѣпкой сѣрной кислотой, ѣдкимъ натромъ и т. д.); но ни по одному способу не удалось уловить эти окислы цѣликомъ, и выступавшіе изъ промывныхъ флаконовъ газы всегда обладали еще характернымъ запахомъ и кислой реакціей. Выходъ окисловъ азота по мѣрѣ ускоренія тока воздуха сперва возрастаетъ, достигаетъ максимума, а затѣмъ при дальнѣйшемъ ускореніи воздушной струи опять падаетъ и притомъ очень быстро; такъ при скорости  $\frac{1}{3}$  метра въ минуту въ теченіе 10 минутъ образовавшимися окислами было нейтрализовано 20 куб. см.  $\frac{1}{10}$  нормального ѣдкаго натра, при 2 метрахъ—50, при 4 метрахъ—70, при 6—100 (=3,78 грм. NO<sub>2</sub>Н въ часъ), при 6<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—уже только 35. Если, наконецъ, скорость воздушной струи достигаетъ 26 метровъ въ минуту, то дуга исчезаетъ, вмѣсто нея образуется прерывистый разрядъ и окисловъ азота совсѣмъ не получается. Замѣна Венельтова прерывателя ртутно-турбиннымъ прерывателемъ AEG значительно ухудшила результаты. Ставенгагенъ пробовалъ также подвергать воздухъ сперва озонированію (въ ртутной лампѣ Гергеуса), а затѣмъ уже дѣйствію вольтовой дуги; выходъ окисловъ азота при этомъ не только не повысился, но, наоборотъ, замѣтно палъ. Опыты Ставенгагена продолжаются съ болѣе сильными токами.

(Berichte der deutschen Chem. Ges.)

**Объ осажденіи цинка и мѣди изъ синильнокислыхъ растворовъ.** Изъ обширнаго изслѣдованія Ф. Шнитцера надъ отношеніемъ мѣди и цинка въ синильнокислыхъ растворахъ мы приведемъ лишь результаты, касающіеся совмѣстнаго осажденія этихъ металловъ въ видѣ латуни, такъ какъ этотъ вопросъ представляетъ не только теоретическій, но и практический интересъ для гальваностегіи и гальванопластики. Электролизуемые растворы заключали въ себѣ по 1 гр.-атому мѣди и цинка (то есть 63 гр. Cu и 65 гр. Zn) въ 10 литрахъ раствора въ видѣ двойныхъ синильныхъ солей CuCy . 2KCy и ZnCy . 2KCy, съ большимъ или меньшимъ избыткомъ синильнаго калия. Температура опыта была 18°. Результаты получились слѣдующіе. Полезное дѣйствіе тока возрастаетъ съ его плотностью, но лишь до предѣла 0,3 ампера на 1 квадр. дцм., достигая при этомъ 69%; при дальнѣйшемъ же увеличеніи плотности тока полезное дѣйствіе падаетъ и притомъ быстрѣй, чѣмъ раньше возрастало: при 1 амперѣ—30%, при 2 амп.—13%. При плотности 0,3 ампера достигается также максимальное содержаніе въ осадкѣ цинка 27%. При большей плотности содержаніе цинка вопреки общепринятому мнѣнію, не увеличивается, а, наоборотъ, нѣсколько уменьшается. Цвѣтъ осадка латуни съ увеличеніемъ плотности тока отъ 0,1 до 1 ампера постепенно переходитъ изъ мѣднокраснаго въ зеленожелтый, затѣмъ, при еще большей плотности, становится желтоватокраснымъ. Избытокъ свободнаго, не связаннаго въ видѣ двойныхъ солей, синильнаго калия очень сильно понижаетъ полезное дѣйствіе тока; пониженіе это касается цинка нѣсколько въ большей степени, чѣмъ мѣди; изъ раствора, содержащаго 2 грм.-частицы (=130 гр.) избыточнаго синильнаго калия въ 10 литрахъ, въ теченіе  $\frac{1}{2}$  часа на платиновомъ катодѣ вообще не получилось замѣтнаго отложенья, хотя напряженіе поднялось съ 1,1 до 1,37 влт. Увеличивая содержаніе цинка въ растворѣ, можно повысить, хотя лишь незначительно, на нѣсколько %, содержаніе этого металла въ выдѣляемой токомъ латуни; при этомъ замѣтно возрастаетъ также полез-

ное дѣйствіе тока. Потенціалъ, при которомъ выдѣляется вмѣстѣ съ мѣдью цинкъ, значительно (до 0,2 вольта) ниже того, при которомъ цинкъ осаждается токомъ самъ по себѣ. Изъ этого слѣдуетъ заключить, что въ электролитически осажденной латуни мы имѣемъ настоящій сплавъ, а не, какъ думаютъ, напримѣръ, Бинкрафтъ, простое механическое сопоставленіе частичекъ мѣди и цинка.

(Zeitschrift Elektrochemie).

## БИБЛИОГРАФІЯ.

**Spannungserhöhung in elektrischen Netzen infolge Resonanz und freier elektrischer Schwingungen von G. P. Markovitch.** Mit 17 Abbildungen. Sonderabdruck aus der Sammlung elektrotechnischer Vorträge von Pr. E. Voit. B. VI. Stuttgart, Verlag von F. Buecke, 1905.

**Повышенія напряженія въ электрическихъ сѣтяхъ вслѣдствіе резонанса и свободныхъ электрическихъ колебаній. А. Марковича.** Съ 17 рис. Штуттгартъ. Изданіе Ф. Энке, 1905 г. 66 стр. въ 8 д. л.

Электрическій резонансъ и связанныя съ нимъ явленія, имѣющія мѣсто въ сѣтяхъ переменнаго тока, принадлежатъ къ числу вопросовъ, которымъ въ современной электротехнической литературѣ удѣляется все больше и больше мѣста. Все болѣе и болѣе болѣе кругъ явленій, наблюдаемыхъ въ кабеляхъ и генераторахъ, питающихъ сѣти большой мощности, находятъ себѣ объясненіе въ электрическомъ резонансѣ, и вмѣстѣ съ тѣмъ измѣняются и обобщаются приемы теоретическаго изслѣдованія этого явленія.

Исходя изъ того, что электрическій резонансъ представляетъ собою одинъ изъ частныхъ случаевъ резонанса, возможно было бы, какъ это дѣлали Chévier и др., изложить сначала общую теорію гармоническихъ колебательныхъ движеній и затѣмъ вывести условія, при которыхъ можетъ имѣть мѣсто всякій резонансъ, въ томъ числѣ и электрическій. Такой путь, при всей своей естественности, могъ бы оказаться нѣсколько громоздкимъ и былъ бы связанъ съ выводами излишними для читателя техника, преслѣдующаго исключительно практическія цѣли. Въ виду этого, г. Марковичъ поступаетъ иначе. Онъ беретъ простую цѣль переменнаго тока съ послѣдовательно соединенными емкостью и самоиндукціей и рассматриваетъ колебанія, происходящія въ такой цѣпи въ моменты ея замыканія и размыканія, т. е. такъ называемыя свободныя или „несвязанныя“ колебанія. При этомъ онъ постоянно выводитъ и пользуется понятіемъ объ общей энергіи цѣпи, часть которой, „потенціальная“, заключена въ конденсаторѣ, другая, часть „кинетическая“, создается силой тока въ индукціонныхъ аппаратахъ и, наконецъ, третья тратится на преодоленіе омическаго сопротивленія. Благодаря такому взгляду получается почти полная и наглядная аналогія между электрическими колебаніями и колебаніями какой либо упругой системы, что въ значительной степени облегчаетъ пониманіе многихъ выводовъ, какъ напримѣръ затухающихъ колебаній и затраты энергіи вообще при переходѣ изъ одного вида въ другой. Послѣ необходимыхъ предварительныхъ выводовъ, авторъ опредѣляетъ величину перенапряженій въ каждомъ возможномъ случаѣ и приводитъ примѣры предварительныхъ подсчетовъ тѣхъ максимальныхъ напряженій, которыя могутъ возникнуть въ той или иной сѣти.

Переходя къ „несвободнымъ“ электрическимъ колебаніямъ, которыя правильнѣе было бы назвать „принужденными“ (erzwungene), и гдѣ роль периодически измѣняющейся силы играетъ электродвижущая сила генератора, г. Марковичъ довольно подробно останавливается не только на математической, но и на физической сторонѣ явленія. Для болѣе яснаго

представленія о томъ, какъ происходитъ сложение двухъ колебательныхъ движеній, изъ которыхъ одно свободное, а другое связанное, онъ пользуется примѣрами, заимствованными изъ разныхъ отдѣловъ физики, а также изъ практики цѣпныхъ мостовъ.

Повышенія напряженія, происходящія вслѣдствіе резонанса, разбиваются авторомъ на два случая: 1) повышенія напряженія отъ резонанса электродвижущихъ силъ и 2) отъ резонанса силъ токовъ. Каждый случай трактуется, какъ въ предположеніи, что кривая электродвижущей силы чисто синусоидальная такъ и въ томъ, что присутствуютъ высшіе гармоническіе члены.

Для читателя практиковъ было бы интересно узнать, какія мѣры предлагаетъ авторъ для того чтобы исключить и ослабить вліяніе резонанса. Эта сторона является у г. Марковича менѣе разработанной. Главное, а пожалуй, и единственное, что онъ предлагаетъ—это конструировать машины такимъ образомъ, чтобы кривая электродвижущей силы содержала бы высшіе гармоническіе члены извѣстной, и при томъ напередъ заданной степени.

Хотя разбираемая брошюра и не отличается особенной оригинальностью выводовъ и положеній, что впрочемъ и не входило въ задачу автора, ее нельзя не признать въ высшей степени полезной, вслѣдствіе строгой научности, ясности и послѣдовательности изложенія. Несмотря на то что авторъ при всѣхъ выводахъ пользуется не графическимъ, но чисто аналитическимъ методомъ и при рѣшеніи дифференціальныхъ уравненій прибѣгаетъ не къ комплекснымъ количествамъ, какъ это принято въ современныхъ книжкахъ, тѣмъ не менѣе доказательства настолько изящны и подробны, что не могутъ представить затрудненія для кого либо, кто хоть слегка знакомъ съ началами высшаго анализа. Особенную цѣнность брошюрѣ придаетъ въ связи съ эрудиціей и практическое знакомство автора съ вопросомъ.

*И. Троицкій.*

Die Wissenschaft. Sammlung naturwissensch. und mathemat. Monographien. Heft 7. **Die neuere Entwicklung der Kristallographie, von Dr. H. Baumhauer.** Braunschweig. Verlag von Fr. Vieweg und Sohn. 1905.

Наука. Серія естественно-историческихъ и математическихъ монографій. Выпускъ 7. **Новѣйшее развитіе кристаллографіи. Г. Баумхауера.** Изд. Фр. Вивега. Брауншвейгъ. 1905. Стр. 184+VIII въ 8 д. л. Съ 46 рис. въ текстѣ.

Новый выпускъ этой серіи популярно-научныхъ изданій, уже зарекомендовавшей себя съ самой хорошей стороны предшествующими выпусками, нѣсколько отличается по характеру изложенія отъ этихъ послѣднихъ. Въ то время, какъ указанные выпуски стремились къ возможной общедоступности и популярности изложенія, настоящая монографія преслѣдуетъ нѣсколько инныя цѣли. Она предполагаетъ уже первоначальное знакомство съ трактуемымъ предметомъ и только старается вести читателя въ кругъ новѣйшихъ кристаллографическихъ работъ. Поэтому главное мѣсто въ ней удѣлено не основнымъ законамъ и описанію кристаллическихъ формъ, а тѣмъ болѣе сложнымъ явленіямъ кристаллическаго состоянія тѣлъ, которыя въ послѣднее время занимали работающихъ въ этой области специалистовъ. Въ виду такого характера книжки ее нельзя признать пригодной для широкой публики, но за то можно рекомендовать физикамъ и химикамъ, интересующимся современнымъ состояніемъ кристаллографической науки. Съ этой стороны рассматриваемая книжка составлена весьма цѣлесообразно и, несмотря на небольшой объемъ, содержитъ много интереснаго матеріала.

Въ первой главѣ (1—22 стр.) авторъ останавливается на опредѣленіи кристаллическаго состоянія,

причем затрагивает вопросы о жидких и текучих кристаллических формах, выдвинутых работами Лемана. Затѣмъ, переходя къ твердымъ кристалламъ, онъ кратко излагаетъ основные законы кристаллографіи и принципы различныхъ системъ обозначенія и методовъ графическаго изображенія кристаллическихъ формъ. Вторая глава (23—72) посвящена систематикѣ кристалловъ, причемъ излагаются два принципа систематики: во-первыхъ, тотъ, который лежитъ въ основѣ обычно излагаемой системы, основанной на разсмотрѣніи различныхъ элементовъ симметріи; во-вторыхъ, тотъ, который состоитъ въ изученіи расположенія и свойствъ кристаллографическихъ осей. Третья глава (73—108) заключаетъ описаніе различныхъ методовъ изученія кристаллическихъ формъ, при чемъ особенное вниманіе обращено на аномалии въ строеніи и свойствахъ кристалла. Четвертая (109—128) глава посвящена образованію кристаллическихъ двойниковъ; пятая (129—166)—развитію кристаллическихъ формъ и росту кристалловъ, причемъ затрагиваются различныя молекулярныя теории строенія кристалла. Последняя глава содержитъ изложеніе основныхъ результатовъ, достигнутыхъ химической кристаллографіей.

Д. Р.

Repetitorien der Elektrotechnik, Herausgegeben von A. Königswerther. I Band. A. Königswerther. **Physikalische Grundlagen der Gleich- und Wechselstromtechnik.** Hannover Dr. Max. Jä-necke, Verlagsbuchhandlung. 1905. Pr. geb. 3.20 M.

**А. Кенигсвертеръ. Физическія основанія техники постоянного и переменнаго тока.** Ганноверъ. Издан. М. Генке. 1905. Стр. 119. Цѣна 3 Mk. 20 pf. (=1 р. 60 к.).

Книга посвящена изложенію основаній теоріи электрическихъ и магнитныхъ явленій и предназначена главнымъ образомъ для слушателей высшихъ техническихъ школъ. Поэтому авторъ постарался включить въ нее все то, что наиболее нужно и чаще встрѣчается при изученіи электротехники.

Система изложенія, принятая авторомъ представляетъ нѣчто среднее между учебникомъ или конспектомъ учебника съ одной стороны и справочной книгой съ другой. Авторъ не стремится излагать сколько нибудь полно экспериментальныя основанія науки или знакомить читателя съ математическими методами изложенія физическихъ явленій. Передъ нимъ стоитъ другая болѣе легкая и опредѣленная задача: изъ наименьшаго числа основныхъ экспериментальныхъ положеній вывести по возможности просто и съ наименьшей затратой труда всѣ болѣе употребительныя понятія и формулы.

Въ первой главѣ, трактующей электростатику, вводятся основныя электрическія понятія, какъ то: потенциалъ, количество электричества и емкость. Кроме того приводится небольшая таблица діэлектрическихъ постоянныхъ различныхъ изоляторовъ, и даются формулы для вычисленія емкости проводниковъ различной формы, наиболее часто встрѣчающіяся въ практикѣ. Всѣ эти формулы приводятся безъ вывода. Нельзя назвать умѣстнымъ включеніе въ эту главу параграфа подъ заголовкомъ: теорія діэлектриковъ, который представляетъ неудачную попытку иллюстрировать механизмъ діэлектрической поляризаціи. Глава заключается выводомъ абсолютныхъ электростатическихъ единицъ и ихъ измѣреній. Во второй главѣ начинается изложеніе явленій электрическаго тока. Экспериментальная часть сводится главнымъ образомъ къ параграфу о сопротивленіи проводниковъ. Затѣмъ идетъ изложеніе законовъ Кирхгофа съ общезвѣстными примѣненіями ихъ. Явленія электролиза затронуты очень кратко, но за то дана совершенно бесполезная таблица атомныхъ вѣсовъ, химическихъ и электрохимическихъ эквивалентовъ различныхъ элементовъ, которая не только не можетъ пригодиться для какой-

либо цѣли, но содержитъ прямо невѣрные свѣдѣнія; такъ напримѣръ, приводятся электрохимическіе эквиваленты фосфора, азота, двуатомной ртути, четырехатомнаго олова и т. д. Въ третьей главѣ излагаются основы магнетизма. Въ ней авторъ также не гонится за строгостью выводовъ и старается дать только общее предетавленіе о такихъ понятіяхъ, какъ магнитная воспримчивость и проницаемость. Кроме того, въ этой же главѣ на основаніи простой аналогіи между магнитнымъ потокомъ и электрическимъ токомъ вводятся понятія магнитодвижущей силы и магнитнаго сопротивленія; такое упрощеніе вывода врядъ ли можно считать особенно удачнымъ, и, если не предполагать за читателемъ достаточной подготовки въ этой области, то такой способъ изложенія можетъ лишь запутать его. Четвертая глава посвящена электромагнетизму. После формулировки закона Био-Савара выводятся выраженія для магнитной силы круговаго тока и спирали; но для какой цѣли приведены эти выводы, которые не могутъ показаться убѣдительными для того, кто задумается надъ ними, и которые нельзя считать сколько-нибудь удовлетворительными и точными, остается непонятнымъ. Кроме того, намъ непонятно, для какой цѣли затрагивается въ этой главѣ электродинамическая теорія Ампера. Пятая глава занята описаніемъ явленій индукціи токовъ. Основное уравненіе, дающее величину электродвижущей силы индукціи, появляющейся въ замкнутомъ контурѣ при измѣненіи магнитнаго поля, охватываемаго контуромъ, выводится изъ закона Био-Савара. Понятіе о коэффициентахъ самоиндукціи и взаимной индукціи въ изложеніи автора лишено наглядности, и физической смыслъ ихъ остается неяснымъ. Конецъ главы занять изложеніемъ электромагнитной системы абсолютныхъ единицъ и ея отношенія къ электростатической. Шестая глава посвящена переменному току. Понятіе о переменномъ токѣ, индуктивномъ сопротивленіи, роли самоиндукціи и емкости — излагаются обычными способами, и въ этомъ отношеніи этотъ отдѣлъ не представляетъ ничего оригинальнаго. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ авторъ переводитъ результаты, полученные аналитическимъ путемъ, на языкъ векторовъ. Особый параграфъ, посвященный резонансу, рассматриваетъ это явленіе, какъ компенсацію самоиндукціи емкостью. Этотъ способъ разсмотрѣнія, довольно разпространенный, особенно въ технической литературѣ, конечно имѣетъ нѣкоторыя достоинства, но онъ пригоденъ скорѣе для характеристики условнаго резонанса, а не самого явленія; поэтому желательно было бы имѣть на ряду съ такимъ трактованіемъ явленія хотя бы сопоставленіе его съ подобными явленіями изъ другихъ областей физики.

Д. Р.

Monographien über angewandte Elektrochemie, XX Band. **Richard Lorenz. Die Elektrolyse geschmolzener Salze.** Erster Teil: Verbindungen und Elemente. Halle a. S. Druck und Verlag von W. Knapp. 1905. Pr. M. 8.

**Р. Лоренцъ. Электролизъ расплавленныхъ солей.** Часть I: элементы и ихъ соединенія. Галле на З. Изд. В. Кнаппа. 1905. Стр. 217+VIII. Съ 9 рис. въ текстѣ. Ц. 8 Mk. (=4 р.).

Въ то время, какъ электролизъ солей въ водныхъ растворахъ подвергся самому разностороннему разсмотрѣнію за послѣднія 20 лѣтъ, и существующія теории даютъ возможность не только объяснять уже извѣстныя явленія, но и предугадывать новыя, электролизъ солей въ жидкомъ состояніи, при температурахъ выше ихъ точки плавленія все еще находится въ стадіи собиранія и обработки опытнаго матеріала. Между тѣмъ изученіе именно этихъ явленій, не подчиняющихся тѣмъ законамъ, которые добыты изслѣдователями, работавшими съ водными растворами, и неукладывающихся въ рамки существующихъ теорій, можетъ привести къ установленію но-

выхъ, быть можетъ, болѣе общихъ точекъ зрѣнія. Поэтому нельзя не порадоваться появлению настоящей монографіи, принадлежащей перу виднаго спеціалиста, много поработавшаго и обладающаго обширнымъ научнымъ опытомъ въ этой области.

Настоящій выпускъ представляетъ только первую часть и содержитъ описаніе отчасти методики электролиза, отчасти самаго явленія съ качественной стороны. Слѣдующіе выпуски будутъ посвящены применению закона Фарадея, электропроводности и электродвижимымъ силамъ. Такимъ образомъ, матеріалъ, представляющій теоретическій интересъ, будетъ собранъ и разсмотрѣнъ въ слѣдующихъ выпускахъ. Въ настоящемъ же авторъ даетъ отчасти историческую, отчасти систематическую сводку всѣхъ работъ, посвященныхъ электролизу расплавленныхъ солей.

Несмотря на то, что эта область представляетъ еще много загадочнаго, литература по всѣмъ сопрягающимся вопросамъ весьма обширна. На ряду съ чисто научными изслѣдованіями, и въ значительно большемъ числѣ, мы находимъ здѣсь техническую литературу, преслѣдующую свои спеціальныя цѣли, ничего общаго съ наукой не имѣющія. Но въ большинствѣ случаевъ изученіе электролиза при высокихъ температурахъ обуславливалось именно техническими задачами, и поэтому работы спеціального характера иногда заключаютъ въ себѣ весьма цѣнный научный матеріалъ. Поэтому автору пришлось пересмотрѣть всю литературу вопроса, какъ научную, такъ и техническую, и выбрать изъ нея все то, что имѣетъ извѣстную цѣну и представляетъ интересъ съ научной точки зрѣнія. Въ соотвѣтствіи съ своей задачей авторъ оставилъ безъ вниманія техническую, конструктивную сторону работъ и ограничился изложеніемъ основныхъ методовъ электролиза и результатовъ, добытыхъ различными изслѣдователями. Въ этомъ отношеніи книга Лоренца отличается отъ прекраснаго сочиненія Борхерса, посвященнаго электрометаллургіи, которое она превосходитъ полнотою историческихъ свѣдѣній и большимъ обиліемъ и разносторонностью матеріала.

Собіраніе этого матеріала и обработка его представляетъ весьма тяжелую, но въ высшей степени цѣнную работу, за которую надо поблагодарить автора. Въ настоящемъ изданіи мы имѣемъ весьма полный и всесторонній обзоръ всѣхъ значительныхъ работъ въ этой области; поэтому имъ можно пользоваться, какъ для ознакомленія съ общимъ состояніемъ нашихъ свѣдѣній въ этой области, такъ и для справокъ, такъ какъ текстъ снабженъ многочисленными ссылками на всѣ работы представляющія какой нибудь интересъ съ научной точки зрѣнія.

Конечно, главнымъ матеріаломъ являются свѣдѣнія объ электролизѣ солей и добычаніи катодныхъ продуктовъ, т. е. металловъ, такъ какъ это послѣднее является цѣлью большинства изслѣдователей въ этой области. Но, кромѣ того, одна глава посвящена металлоидамъ и ихъ соединеніямъ.

Нѣкоторая сухость изложения, конечно, обуславливается характеромъ книжки, которая должна дать возможно полный обзоръ всей литературы предмета. Въ тѣхъ же мѣстахъ, гдѣ авторъ останавливается на какомъ нибудь вопросѣ или работѣ нѣсколько подробнѣе, книга читается съ большимъ интересомъ. Въ роли же путеводителя въ области литературы она займетъ, конечно, весьма прочное положеніе, и сдѣлается настольной книгой всѣхъ работающихъ въ этой области.

Намъ остается ждать продолженія этой интересной работы, которая обѣщаетъ сдѣлаться еще интереснѣе и поучительнѣе. Несомнѣнно, она сдѣлается весьма цѣннымъ вкладомъ въ электрохимическую литературу и однимъ изъ интереснѣйшихъ выпусковъ

настоящей серіи монографій. Но и въ настоящее время, когда появился только первый выпускъ, мы считаемъ долгомъ обратить на нее вниманіе читателей, интересующихся какъ теоретической, такъ и прикладной электрохиміей.

Д. Р.

## НОВЫЯ ИЗДАНИЯ.

**Die Electrochemie der organischen Verbindungen** von Dr. W. Löb. Dritte erweiterte und umgearbeitete Ausgabe von: Unsere Kenntnisse in der Electrolyse und Electrolyse organischer Verbindungen. Halle a. S. Verlag von W. Knapp. 1905. Pr. Mk 9. S. 320+VII in 8°.

**La séparation électromagnétique et électrostatique des minerais** par D. Korda. Paris. Edition de «L'Eclairage Electrique». 1905, p. 219 in 8°. Prix 6 fr.

**И. Г. Энгельманъ. Безпроводочный телеграфъ.** С.-Петербургъ. 1905 г. Стр. 349 in 8°. Ц. 2 р. 50 к.

**Die Electrolyse geschmolzener Salze** von R. Lorenz. Zweiter Teil. Halle a. S. Verlag von W. Knapp. 1905. S. 257. Preis M. 8.

## Опечатки въ № 18, текущаго года.

Слѣдуетъ читать:

- Стр. 243 лѣв. столб. 4 строка снизу  
затраты
- Стр. 244 лѣв. столб. 22 строка снизу  
Если  $\lambda$  и  $R$  обозначаютъ проводимость и сопротивление и т. д.
- Стр. 244 прав. столб. примѣчаніе  
Докладъ сдѣланъ въ засѣданіяхъ VI Отдѣла  
И. Р. Т. О.
- Стр. 245 лѣв. столб. 9 стр. сверху  
 $\omega L$
- Стр. 245 прав. столб. 12 стр. снизу  
длины
- Стр. 248 прав. столб. 22 стр. сверху  
дѣйствительное сопротивление
- Стр. 249 прав. столб. 23 стр. сверху  
 $\cos \omega t$
- Стр. 251 лѣв. столб. 17 стр. сверху  
съ силою
- Стр. 251 лѣв. столб. 21 стр. сверху  
получимъ
- Стр. 250 прав. столб. 5 стр. снизу  
 $V_{1-2} = J \sqrt{R^2 + (\omega L)^2}$
- Стр. 255 лѣв. столб. 5 стр. снизу  
 $11,40 = 11,40 + 0$
- Стр. 255 прав. столб. 12 стр. снизу  
 $u = 3000$
- Стр. 255 прав. столб. 9 стр. снизу  
использованія  $u$
- Стр. 255 прав. столб. 8 стр. снизу  
(фиг. 4)