ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ, РЕГЕНЕРИРУЮЩИЙ ЭЛЕКТРОДНО-РАСТВОРЯЮЩИЙСЯ МЕТАЛЛ

А. Д. Деспиллер

Все распространенные в настоящее время гальванические элементы работают за счет однократного растворения металла. Таким образом все эти элементы могут дать (предполагая идеальный случай) 96501 [1] международный кулон (фарадей) на грамм-эквивалент, или 26,8 Ah.

В свою очередь, все известные типы аккумуляторов требуют внешнего источника тока для их зарядки.

Цель настоящей работы сводилась к подысканию такого типа гальванического элемента, в котором за счет растворения металла на отрицательном электроде эквивалентное количество того же металла отлагалось бы на положительном. В этом случае «перезарядка» сводилась бы к простой перестановке катодной и анодной пластин.

Поставленная выше задача может быть разрешена, если воспользоваться цепями приведенного ниже типа. Среди ряда таких элементов: свинцовые, медные и др., разработка которых ведется в настоящее время в нашей лаборатории, наиболее законченную форму приобрел снабженный пористой диафрагмой оловянный элемент [2], отвечающий следующей схеме:

$$Sn \mid SnSO_4,\ H_2SO_4 \mid\mid NaOH,\ Na_2SnO_2 \mid Sn.$$

Химическая реакция:

$$SnSO_4 + 4NaOH \rightarrow Na_2SnO_2 + 2H_2O + Na_2SO_4. \qquad (1$$

При работе такого элемента электрически растворяется олово, покрывающее железную пластинку, находящуюся в щелочном электролите. Одновременно олово осаждается на втором железном электроде, погруженном в кислый электролит. Прибавление к электролиту обычных гальванотехнических добавок обеспечивает прочность покрытия.

Когда весь металл переходит в раствор, элемент перестает работать. Для новой «электродной перезарядки» достаточно поменять местами электродные пластины.

Уравнение (1) показывает, что в элементе электродный металл не участвует в суммарной химической реакции, что связано с нулевым результатом суммирования анодного и катодного растворения — осаждения металла:

$$Sn - 2e \rightarrow Sn^{++},$$
$$Sn^{++} + 2e \rightarrow Sn.$$

При благоприятных условиях можно получить весьма большие количества тока при ничтожных потерях металла. Так, например, нами был проведен опыт многократных перезарядок (>100) в работающем миниатюрном элементе, содержащем первоначально только 0,12 *г* олова.

За 14 дней работы этот элемент дал 4,26 Ah, потеряв только 0,01 *г* олова. Интересно отметить, что однократно растворяющийся сантиграмм олова может дать в идеальном случае 0,0045 Ah, т. е. в 946 раз меньше. Как вытекает из уравнения (1), в процессе работы элемента происходит перенос оловянной соли из кислого электролита в щелочной, сопровождающийся связыванием щелочи. На практике это приводит к необходимости после ряда электродных перезарядок подкреплять кислый электролит оловянной солью, а щелочной — небольшими количествами концентрированного раствора едкого натра.

Критерием необходимости подкрепления кислого электролита служит начинающееся у электрода выделение водорода, связанное с исчерпыванием запаса двухвалентных катионов олова в электролите*. Указанием на необходимость подщелачивания служит падение силы тока, немедленно возобновляющей свое значение после подщелачивания.

Так как оловянная соль не теряется из раствора, а лишь переходит из кислого электролита в щелочной, здесь возможна «электролитная перезарядка» элемента, сле-

* Работа элемента при слишком низких концентрациях оловянной соли неблагоприятно сказывается на его металлическом балансе.

дующая, как правило, после большого числа электродных перезарядок (перестановок). Такая электролитная перезарядка заключается в подкислении щелочного электролита до явно кислой реакции и в замене исчерпанного кислого электролита свежим раствором щелочи.

После каждой электролитной перезарядки требуется прибавление к новому кислому электролиту требуемого количества фенола и клея (см. ниже).

Перезаряженный элемент возобновляет работу, в дальнейшем перенося оловянную соль в направлении, противоположном первоначальному Такие перезарядки могут повторяться большое число раз. Возможность многократных электродных перезарядок лишает остроты вопрос о дефицитности олова. Наличие в элементе пористой диафрагмы не является также каким-то исключительным требованием. Так, например, по данным физико-химического справочника [3], из 22 сохранивших в настоящее время практическое значение гальванических элементов 14 снабжены диафрагмами.

При разработке технической модели элемента, наряду с деталями монтажа и т. д., следует обеспечить герметичность, препятствующую окислению электролита и поглощению углекислого газа, а также методику изготовления диафрагмы в большей мере кислото- и щелочеупорной, чем диафрагма элементов Даниэля. Этому требованию удовлетворяет обычная хорошо обожженная глина, однако такие диафрагмы недостаточно противодействуют взаимной диффузии кислоты и щелочи, несмотря на затрудняющую диффузию пленку из основной оловянной соли, возникающую в диафрагме.

В оловянном элементе положительным электродом служит обезжиренная путем протирания очень крепкой горячей щелочью железная пластинка размером 3 × 2 *см*.

Отрицательным электродом служит такая же пластинка, на которую первоначально нанесено несколько граммов олова. 3—5 *г* олова, при условии дальнейшего подкрепления катодного электролита и подщелачивания анодного, обеспечивают непрерывную многомесячную работу элемента.

Кислый электролит [4]: насыщенный раствор сульфата двухвалентного олова (часть соли на дне сосуда в виде пасты); 8%-ная серная кислота; 3%-ный фенол; 0,3%-ный столярный клей. Фенол и клей эмульгируются путем взбалтывания в небольшом объеме электролита и затем добавляются к общему объему раствора.

Наличие коллоида и капиллярно-активного вещества улучшают качество осадка олова и понижают окисляемость кислотного электролита.

Щелочной электролит: 25—30%-ный раствор едкого натра.

Объемы кислотного и щелочного электролитов, порядка 250—350 *мл*, могут варьировать в зависимости от емкости сосудов. Кислотный электролит следует заливать до уровня на 2—3 *см* выше, чем анодный (щелочной), так как вследствие осмотических явлений первоначальное равенство уровней все равно будет нарушено.

Напряжение на клеммах порядка 0,68—0,72 V.

Сила тока при замыкании через амперметр, без дополнительного сопротивления, может достигать 0,15—0,18 А.

Отрицательный электрод нельзя вводить и удалять под током, так как возрастание плотности тока ведет к пассивации, и элемент перестает работать. С целью возобновления работы элемента следует на несколько минут поменять электроды местами, замкнув внешнюю цепь. При этом восстановительные катодные процессы разрушают, возникшую на аноде, пассивирующую оксидную пленку.

Коэффициент $K = \Delta_+/\Delta_-$ (где Δ_+ — прирост и Δ_- — соответствующая потеря металла на аноде и катоде) колеблется около значения, равного единице. Он несколько ниже единицы при низкой концентрации щелочи (меньше 15%) и при отсутствии железных вспомогательных пластин. Изучая металлический баланс элемента, следует учесть потерю веса железных пластин за счет растворения и избегать частых взвешиваний, так как очистка, сушка и т. д. ухудшают условия отложения металла. В лаборатории производятся разработка технической модели элемента и детальное изучение протекающих в нем вторичных реакций.

Винницкий медицинский
институт

Поступила
25.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник химика, Госхимиздат, М., 1951.
2. А. Д. Деспиллер. Новый тип гальванического элемента, Авторское свидетельство 11 .I.,—1949 г. № 74036.
3. J. D' Ans u. E Lax, Taschenbuch fur chemiker u. Physiker. Berlin, 1943.
4. Лайнер и Кудрявцев, Основы гальваностегии, Металлургиздат, 1943.