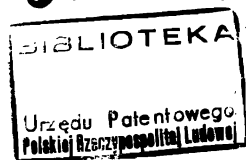


Opublikowano dnia 10 września 1958 r.



901 m 27/00

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

601 m 27/00

216 26/03

Nr 41368

Kl. 21 e, 37/03

Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw *)

Poznań, Polska

Sposób oznaczania zdolności depolaryzacyjnej braunsztynu zwłaszcza stosowanego do wyrobu ogniw galwanicznych i urządzenie do przeprowadzania tego sposobu

Patent trwa od dnia 31 października 1957 r.

Znane dotychczas sposoby chemiczne określania stopnia przydatności braunsztynu jako depolaryzatora w ogniwie Leclanche'a, nie dawały dostatecznych podstaw do oceny i wyboru najodpowiedniejszego gatunku surowca. Stwierdzono bowiem już dawno, że analiza chemiczna braunsztynu polegająca na oznaczeniu procentowej zawartości w nim MnO_2 oraz jakości i ilości zanieczyszczeń nie jest wystarczająca, gdyż pomija zupełnie właściwości fizyko-chemiczne badanego materiału.

Analiza rentgenograficzna i mikroskopia elektronowa, mimo, że przyczyniły się w decydujący sposób do wzbogacenia wiadomości o strukturze krystalograficznej dwutlenku manganu i o wpływie tej struktury na uziarnienie braun-

sztynu, jednak nie mogą być uważane za metody, które możnaby zastosować w laboratoriach przyfabrycznych. Pozostała zatem tylko metoda sprawdzania przydatności braunsztynu w próbnym ogniwkach i bateriach. Metoda ta jest czasochłonna i kosztowna i nie daje również poglądu na rzeczywistą jakość braunsztynu, ponieważ na wyniki wpływają dodatkowo różne inne czynniki, nie związane z jakością depolaryzatora (jak na przykład niedokładne wykonanie ogniw próbnym lub właściwości fizyko-chemiczne pozostałych składników ogniwa).

W wyniku metodycznego i szczegółowego opracowania całego zagadnienia otrzymano ostatecznie wyniki, które stały się podstawą do opracowania sposobu i aparatury, stanowiących przedmiot wynalazku.

Sposób według wynalazku opiera się na przebiegu reakcji zachodzącej w ogniwie Leclanche'a:



*) Właściciel patentu oświadczył, iż współtwórcami wynalazku są mgr Henryk Purol, mgr Kazimierz Appelt i mgr Stanisław Olszański.

i polega na oznaczeniu czasu, w którym napięcie układu galwanicznego Zn i MnO_2 , pochodzącego z naważki n w elektrolicie salmiakowym przy wyładowaniu prądem o stałym natężeniu i, spadnie do ustalonej wartości V.

Czas t, w którym wspomniany układ galwaniczny powinien dostarczyć całkowitą teoretyczną ilość swej energii przy naważce n i prądzie wyładowania i podaje wzór:

$$t = 0,1841 \frac{n \cdot x}{i} \quad (1)$$

gdzie $x = \frac{p}{100}$, a p jest cyfrą określającą, najlepiej na podstawie analizy chemicznej, procentową zawartość MnO_2 w badanym braunsztynie.

Do przeprowadzenia sposobu oznaczania zdolności depolaryzacyjnej według wynalazku służy stanowiące również przedmiot wynalazku urządzenie umożliwiające oznaczenie czasu t_a , faktycznie potrzebnego do wyładowania osadzonej w urządzeniu naważki n badanego braunsztynu prądem i do ustalonego napięcia V. Stosunek procentowy czasu t i czasu t_a będzie właśnie współczynnikiem zdolności depolaryzacyjnej badanego braunsztynu:

$$D = \frac{100 t_a}{t} = \frac{100 i}{0,1841 n} \cdot \frac{t_a}{x} \quad (2)$$

Sposób według wynalazku polega na badaniu napięcia układu MnO_2/Zn bez przepływu elektrolitu, a szkodliwy wpływ dla pomiaru produktów reakcji na cynku usuwa się przez oczyszczanie elektrody cynkowej po każdym pomiarze i jej wymianę po kilkunastu pomiarach.

Urządzenie do przeprowadzania sposobu według wynalazku uwidoczniiono na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie w widoku z boku, fig. 2 — urządzenie w przekroju wzdłuż osi pionowej, fig. 3 — cylinderek węglowy stanowiący elektrodę dodatnią, fig. 4 — naczynko z blachy cynkowej, stanowiące elektrodę ujemną, fig. 5 — to samo naczynko w widoku z góry, fig. 6 zaś — naczynko elektrolitowe.

Urządzenie do przeprowadzania sposobu według wynalazku składa się z korpusu, który stanowi rura żelazna 2. Z przodu urządzenia jest wycięty prostokątny otwór. Rura jest zakończona u góry nasadą z gwintowanym otworem, w którym osadzona jest obrotowo śruba 1 z tarczą 3, a u dołu podstawą 10. Śrubowe urządzenie służy do ściskania badanej próbki, za

pomocą gwintowanego trzpienia 1 z moletowaną tarczą 3. Do regulacji docisku służy krążek dociskowy 4. Na dnie korpusu znajduje się krążek gumowy 9, a na nim krążek metalowy 8, na którym stawia się naczynie do elektrolitu 6. W środku naczynia jest umieszczone ogniwo, którego elektrodą ujemną jest naczynko z blachy cynkowej 7, a elektrodą dodatnią cylinderek węglowy 5. Wnętrze naczynka jest wyłożone warstwą gazy i bibuły filtracyjnej. Na bibule umieszcza się naważkę depolaryzatora. Naczynie 6 na elektrolit jest wykonane z masy plastycznej. W środku dna posiada ono wgłębienie 6' z odpowiednio wyżłobionymi rowkami, pokrywającymi się ze szczelinami 7' w elektrodzie cynkowej 7. Ponadto w dnie naczynka jest umocowana rurka 6a, odprowadzająca na zewnątrz nadmiar elektrolitu. Naczynko cynkowe jest zaopatrzone podobnie jak elektrodą węglową w końcówkę do odprowadzenia prądu. Podczas pomiaru elektrodą węglową 5 jest dociśnięta do warstwy badanego braunsztynu, znajdującego się w miseczce cynkowej 7. Pobocznicą 5' elektrody węglowej jest powleczone lakierem izolacyjnym. Ponadto aparat jest wyposażony w urządzenie 11 do sprawdzania nacisku, wywieranego na badaną próbkę.

Pomiar wykonuje się w poniżej podany sposób. Badany braunsztyn powinien być przed pomiarem poddany analizie chemicznej w celu oznaczenia zawartości MnO_2 . Następnie próbkę przeznaczoną do badania miesza się w określonym stosunku, przez wytrząsanie ze standardową sadzą acetylenową stale do pomiarów używaną, po czym mieszanina powinna być wysuszona i przechowana w eksikatorze. Przed przystąpieniem do pomiaru naczynko cynkowe 7 wyściela się krążkiem gazy i bibuły filtracyjnej, najlepiej za pomocą elektrody węglowej 5. Tak przygotowaną elektrodę cynkową umieszcza się na wadze analitycznej i odważa na niej przygotowaną próbkę braunsztynu z sadzą przeznaczoną do badania w ilości około 0,15 g. Naważkę rozgarnia się za pomocą elektrody węglowej dla otrzymania możliwie równomiernej warstwy, po czym obie elektrody z naważką ustawia się w urządzeniu 2 i dociska śrubą dociskową 1 pokręcając tarczą 3. Z kolei wlewa się do naczynka 6 na elektrolit około 10 ml 20%-owego roztworu NH_4Cl , który zwilża naważkę i wypływa rurką 6a na zewnątrz. Ważne jest tutaj, aby szczeliny w elektrodzie cynkowej pokrywały się z rowkami w naczynku na elektrolit.

Ogniwka wyładowuje się stałym prądem o natężeniu $i = 35 \text{ mA}$ do napięcia 300 mV . Natężenie prądu reguluje regulator elektronowy. Do kontroli spadku napięcia służy urządzenie elektronowe sygnalizujące moment, w którym napięcie osiągnie ustaloną dolną wartość. Czas trwania pomiaru ustalony za pomocą dokładnego czasomierza może wprost stanowić względną miarę jakości, a po wstawieniu jego wartości t_d do wzoru (2) wylicza się współczynnik zdolności depolaryzacyjnej badanego braunsztynu.

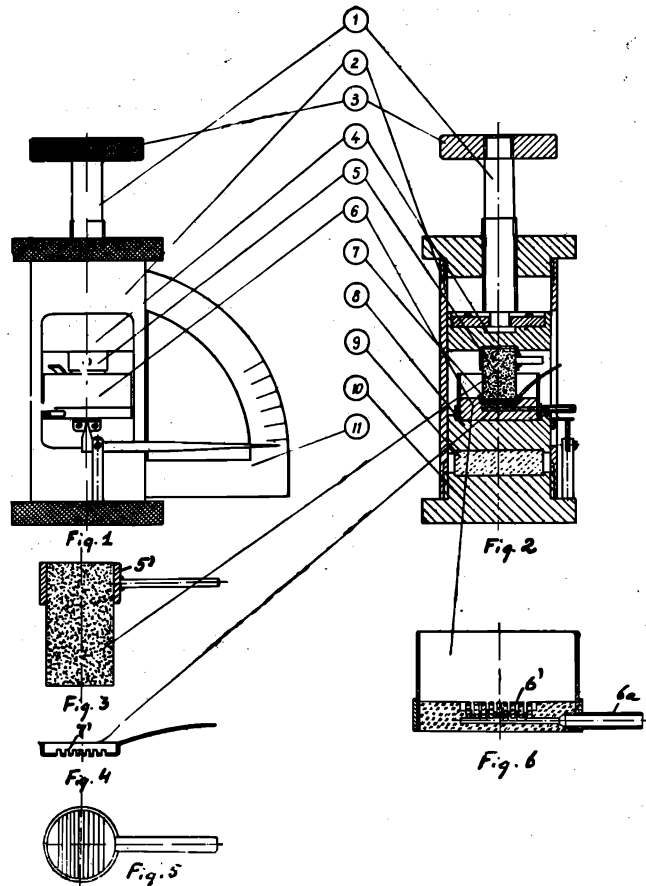
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oznaczania zdolności depolaryzacyjnej braunsztynu, zwłaszcza stosowanego do wyrobu ogniów galwanicznych, znamieny tym, że pomiar wykonuje się na układzie galwanicznym MnO_2/Zn bez przepływu elektrolitu i przy stałym natężeniu prądu wyładowania aż do spadku napięcia układu do ustalonej wartości.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że badaną naważkę MnO_2 miesza się w określonym stosunku z odpowiednią ilością grafitu lub sadzy i podczas pomiaru poddaje się stałemu naciskowi w celu zapewnienia podczas pomiaru optymalnej przewodności mieszanek.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że badaną próbkę po zmieszaniu i osadzeniu w urządzeniu nawilża się przed wykonaniem pomiaru elektrolitem o ustalonym stężeniu, który wlewa się tak, iż jego nadmiar uchodzi z naczynika.
4. Urządzenie do przeprowadzenia sposobu według zastrz. 1—3, znamienne tym, że stanowi je korpus z zespołem tłoków (4 i 8), z których jeden jest osadzony na podkładce gumowej, drugi zaś (4) przyciskany śrubą (1) z tarczą (3), przy czym badana próbka jest dociskana elektrodą węglową (5), osadzoną w naczyniku (7) z cynku, stanowiącym elektrodę ujemną.
5. Urządzenie według zastrz. 1, znamienne tym, że naczyniko (6) posiada dno z wgłębieniami (6') oraz rurkę (6a), odprowadzającą nadmiar elektrolitu, przy czym w naczyniku tym osadza się elektrodę ujemną (7) w postaci naczynika z równkami (7').
6. Urządzenie według zastrz. 4—5, znamienne tym, że posiada skalę i wskaźnik siły nacisku, wywieranego na elektrodę, przy czym elektrody (5 i 7) posiadają końcówki odprowadzające prąd.

Centralne Laboratorium

Akumulatorów i Ogniów

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych



BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej