

URZĄD PATENTOWY



Hc1m 19/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 6771.

Kl. 21 b 25.

Stanisław Łaszczyński
(Sosnowiec, Polska).

Ogniwo galwaniczne odwracalne.

Zgłoszono 16 grudnia 1921 r.

Udzielono 18 stycznia 1927 r.

Wynalazek niniejszy polega na zastosowaniu obojętnych roztworów soli żelaza trójwartościowego (chlorku lub siarczanu) jako depolaryzatorów w ogniwie typu Bunsena: cynk, płyn wzbudzający, przepona, płyn depolaryzujący, węgiel. Wprawdzie zastosowanie chlorku żelazowego, $Fe_2 Cl_6$ jako depolaryzatora jest znanem; tak samo znana jest regeneracja siarczanu żelazowego $Fe_2 (SO_4)_3$ zapomocą elektrolizy siarczanu żelazowego $Fe SO_4$ (proces Siemens'a dla elektrolizy rud miedzianych) lecz dotychczas stosowano sole te jedynie w roztworze kwaśnym: $Fe_2 Cl_6 + H Cl$, albo $Fe_2 (SO_4)_3 + H_2 SO_4$.

Zastąpienie roztworów kwaśnych tych soli roztworami obojętnymi pociąga za sobą niezmiernie ważne konsekwencje, a mianowicie:

1) ilość kwasu potrzebną do rozpuszczenia cynku dostarczają same sole żelaza trójwartościowego przy redukcji pod wpływem prądu: $Fe_2 (SO_4)_3 + Zn = Zn SO_4 + 2 Fe SO_4$.

2) Wskutek powyższego cynk rozpuszcza się tylko w miarę zużycia prądu, gdy tymczasem w roztworach kwaśnych, nawet oddzielonych przeponą od cynku, nader ruchliwe jony wolnych kwasów dyfundują z wielką szybkością do cynku i nagryzają go silnie, niezależnie od akcji prądu.

3) Użycie soli zupełnie obojętnych, dających roztwory bezwonne i niegryzące, jest bardzo wielką zaletą przy baterjach przenośnych i daje możność zabierania z sobą wielkiego zapasu depolaryzatora w stanie suchym zwłaszcza $Fe_2 (SO_4)_3$ i rozpuszczania w wodzie w miarę potrzeby.

4) Roztwory obojętne umożliwiają dalej zastosowanie przepon z substancji organicznych (papier, tektura i tym podobne substancje) miękkich i podatnych w przeciwieństwie do kruchych i czułych na wstrząśnienia przepon z porcelany porowatej lub tym podobnego materiału. Również naczynia i szkielet wewnętrzny mogą być zbudowane z materiału organicznego, np. drzewa, gdy tymczasem wiadomo z praktyki akumulatorów, że nawet wyłożenie ołowiem nie chroni zbiorników drewnianych od zniszczenia przez opary kwasu.

5) Wreszcie, co najważniejsze, zastosowanie płynów obojętnych umożliwia zupełną odwracalność ogniwa, czyli, że ogniwo powyższe staje się prawdziwym akumulatorem.

Akumulator ten w stanie wyładowanym przedstawia się jak następuje:



Widzimy więc, że płyn z jednej czy drugiej strony przepony ma ściśle ten sam skład; zatem akumulator może stać w stanie wyładowanym nieograniczoną ilość czasu.

Po naładowaniu otrzymamy wzór następujący:



Chlorek cynku rozłożył się pod działaniem prądu na cynk metaliczny, który osadził się na katodzie i na chlor, który z chlorem żelazawym dał chlorek żelazowy.

W praktyce oczywiście pewną ilość chlorku cynku pozostawi się nierozłożoną ze względu na jakość osadu metalicznego, główna jednak ilość cynku wydzielona na katodzie stanowi właściwie ładunek elektryczny ogniwa.

Otóż jasnem jest, że ogniwo zawierające wolny kwas solny nie jest odwracalnem, gdyż przy elektrolizie nie regeneruje się HCl , lecz co najwyżej może wywiązać się wolny chlor.

Elektroliza siarczanu cynku może wprawdzie regenerować wolny kwas H_2 ,

SO_4 , lecz zato w obecności wolnych kwasów i znacznych ilości żelaza cynk nie wydziela się na katodzie, zamiast niego wywiązuje się wodór, jako rezultat elektrolizy $\text{H}_2 \text{SO}_4$ lub HCl . Ogniwa kwaśnego nie możemy więc naładować; nie jest ono odwracalnem.

W opisach dawnego procesu Siemens'a znajdujemy zdanie dotychczas nie zaprzeczone: że proces ten nie może być stosowanym do elektrolizy rud cynkowych ze względu na obecność soli żelaza.

Otóż podstawą niniejszego wynalazku jest nowy, tu po raz pierwszy stwierdzony fakt, że z roztworu zawierającego $\text{ZnCl}_2 + \text{FeCl}_2$ można otrzymać elektrolizą zupełnie czysty i zbity osad metalicznego cynku, jeśli płyn jest obojętny.

Ogniwo niniejsze, używane jako akumulator, otwiera zupełnie nową kategorię akumulatorów, wcale dotąd nieznaną w praktyce elektrotechnicznej.

W przeciwieństwie do istniejących typów: ołowianego Plante'go lub Faure'a, niklowego Edisona, miedzanego Wadell-Entz'a, srebrnego Jungnera — w których depolaryzatorami są porowate lub proszkowate przewodniki 1-go rzędu; w akumulatorze powyższym zapas energii elektrochemicznej mieści się w płynie aktywnym $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$, który może być zupełnie niezależnie od baterji magazynowanym w zwykłych zbiornikach i być dopełnianym w razie potrzeby, po wypuszczeniu płynu już zużytego.

1 kg roztworu 60%-owego chlorku żelazowego $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ ma pojemność około 100 Ah (przy 1,5 woltach).

Odpowiednia ilość cynku wynosi 120 gramów.

Zatem 1120 g substancji aktywnych na pojemność 100 Ah, czyli na 1 kg około 90 Ah.

Waga naczynia jest stosunkowo nieznaczna, gdyż wobec płynów obojętnych może być z drzewa albo z cienkiej blachy

żelaznej (będącej zarazem katodą); również mało ważą przepony z substancji organicznej i węgle o ciężarze właściwym 1,3.

Jest więc dana możliwość bardzo znacznego przybliżenia się ku granicy teoretycznych 90 Ah na 1 kg, która to pojemność, jak wiadomo, przewyższa nawet przy uwzględnieniu niższego woltażu sześciokrotnie najlżejsze dotąd znane akumulatory.

W dodatku w akumulatorze tym żadna „masa aktywna” nie ulega zniszczeniu, nie odpada, nie traci pojemności. Akumulator ten nie potrzebuje formowania ani piastowania: po złożeniu i napełnieniu jest natychmiast gotów do przyjęcia pełnego ładunku.

Należy zaznaczyć, że przy ładowaniu warunkiem solidnego i gładkiego osadu cynku jest mieszanie płynu, co można uskutecznić zapomocą odpowiednich urządzeń dla cyrkulacji.

W ten sam sposób można podnieść znacznie intensywność wyładowania (gęstość prądu na jednostkę powierzchni elektrody).

Dla lepszego przewodnictwa można dodawać do płynów obojętne sole alkaliów lub ziem alkalicznych, a zamiast węgla można użyć magnetyczny tlenek żelaza $Fe_3 O_4$.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Ogniwo odwracalne typu „Bunsena”, znamienne tem, że składa się z cynku i węgla, lub magnetytu, jako elektrod, i dwóch elektrolitów, a mianowicie: obojętnego roztworu soli cynku lub żelaza dwuwartościowego, albo ich mieszaniny (ewentualnie z dodatkiem soli alkaliów lub ziem alkalicznych) przy cynku, zaś równie obojętnego roztworu tychże soli lub ich mieszanin i soli żelaza trójwartościowego przy węglu, przyczem elektrolity te są oddzielone od siebie przeponą zwykłą lub z substancji organicznej, np. z papieru, z tektury lub tym podobnych substancyj.

2. Ogniwo odwracalne według zastrz. 1, znamienne tem, że jest połączone ze zbiornikami na płyny aktywne, w celu przechowywania większych ilości energii elektrycznej.

3. Ogniwo odwracalne według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że przy jego ładowaniu i wyładowywaniu płyny (elektrolity) poddaje się mieszanii.

Stanisław Łaszczyński.

Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.