

осмотическое давление ионов, для кристаллической решетки — электролитическая упругость растворения.

Если металл погрузить в раствор его соли, еще более концентрированный, т. е. как бы пересыщенный его ионами, некоторая часть последних выделится на металле и *металл зарядится положительно*; анионы же скопятся близ поверхности металла в растворе, и последний зарядится отрицательно.

На рис. 138 представлена схема простого опыта, в котором контактная разность потенциалов, устанавливающаяся на границе металл — электролит, проявляется в наличии электрического поля между металлической пластинкой и электролитом, поднятым полоской фильтровальной бумаги *F*. Силовые линии этого поля начинаются на зарядах поверхности электролита в фильтровальной бумаге и кончаются на зарядах, распределенных по выступающей части металлической пластинки.

Когда металл погружают в электролит, происходит частичное растворение металла, заключающееся в переходе в раствор положительных ионов металла и связанной с этим электризации металла и раствора. Получающиеся при этом заряды сосредоточены в месте соприкосновения металла и электролита, в слое молекулярной толщины. Поэтому возникает вопрос: каково происхождение зарядов, обнаруживаемых в описанном выше опыте на свободной поверхности жидкости и на выступающем из раствора конце металлической пластинки? Легко понять, что появление в растворе у погруженного в него металла положительных ионов, перешедших в раствор из металла, должно вызвать перераспределение уже имевшихся в растворе ионов. Скопление положительных ионов около металла вызовет перемещение в этот слой из соседнего слоя раствора отрицательных ионов, и в то же время часть положительных ионов из этого слоя будет оттеснена в более удаленный от металла слой. Подобные же смещения произойдут и в соседнем слое: часть имевшихся в нем отрицательных ионов перейдет в первый слой и взамен их сюда придут отрицательные ионы из следующего, третьего, слоя, а избыток положительных ионов вытеснится в третий слой и т. д. Таким образом, для каждого из внутренних слоев раствора убыль ионов каждого знака в один соседний слой будет компенсирована прибылью их из другого, соседнего, слоя, прилежащего с противоположной стороны. Это не будет иметь места лишь для последнего слоя, непосредственно прилежащего к свободной поверхности жидкости; следовательно, в этом слое получится некоторый избыток положительных ионов, и он окажется положительно заряженным.

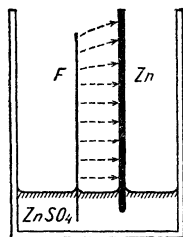


Рис 138. Электрическое поле между металлом и электролитом, поднятым полоской фильтровальной бумаги *F*.

С другой стороны, отрицательные ионы, переместившиеся в ближайший к металлу слой, примут на себя часть силовых линий, исходящих из перешедших в раствор положительных ионов металла, и тем самым «освободят» часть электронов двойного слоя. Эти электроны получают возможность перейти в выступающий над уровнем жидкости конец металлической пластинки и зарядят его отрицательно.

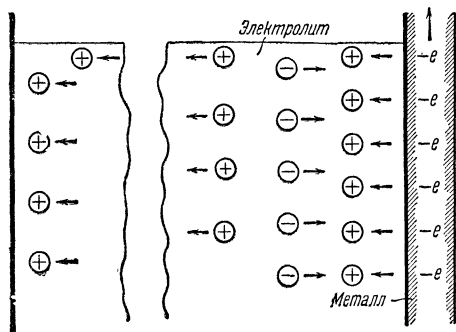


Рис. 139. Схема перераспределения (смещения) ионов в электролите при переходе в раствор положительных ионов металла.

Грубая схема описанного перераспределения ионов в растворе при переходе в раствор положительных ионов металла дана на рис. 139.

Металл и раствор, в который он погружен, представляют собой *полуэлемент*; несмотря на наличие разностей потенциалов и электропроводность всех своих составных частей, «полуэлемент» не дает

электрического тока, так как все здесь находится в состоянии равновесия. Возьмем теперь два подобных полуэлемента, например медь в растворе медного купороса и цинк в растворе цинково-

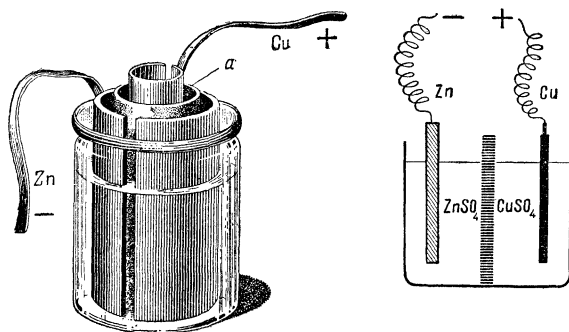


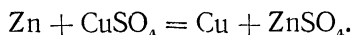
Рис. 140. Элемент Даниэля и его схема; *a* — пористый сосуд ($\xi \approx 1,1 \text{ в}$).

го купороса, приведем их в соприкосновение через пористую перегородку (рис. 140) и соединим цинковую и медную пластинки какой-либо металлической проволокой. Цинк имеет несравненно большую упругость растворения, чем медь, поэтому цинковая пластинка приобретает более сильный отрицательный заряд, чем медная. Электроны с цинковой пластинки переместятся

по проволоке на медную. Тем самым нарушится равновесие в двойном слое цинковой пластинки; часть образующих его ионов цинка устремится в раствор. Точно так же нарушится равновесие в двойном слое медной пластинки, отрицательный заряд которой усилился за счет электронов, прибывших из цинка. Здесь, наоборот, часть ионов меди, образующих двойной слой, соединится с избыточными электронами и осядет на пластинку уже в виде атомов.

Однако указанными процессами равновесие не будет восстановлено. «Двойной слой» цинка разрушен. Цинк стремится восстановить его, посылая в раствор новые ионы, но он не в состоянии *удержать* эти ионы близ своей поверхности, так как электроны, которые были связаны с этими ионами силами притяжения, непрерывно будут удаляться в медную пластинку, где они нейтрализуют прибывающие из раствора ионы меди. Так будет продолжаться до тех пор, пока либо не растворится весь цинк, либо не израсходуются все ионы меди.

В течение процесса раствор в цинковом полуэлементе обогащается положительными ионами, а в медном — обедняется ими. Вследствие этого раствор должен был бы получить в одной части положительный, а в другой — отрицательный заряд. На самом деле этого не происходит, так как одновременно с движением электронов по проволоке от цинкового электрода к медному в растворе от медного электрода к цинковому движутся через пористую перегородку отрицательные ионы. В конечном счете в описанном элементе протекает, следовательно, превращение цинка в сульфат цинка, а медь осаждается из раствора сульфата меди:



Из всего сказанного выше ясно, что напряжение на полюсах разомкнутого гальванического элемента (электродвижущая сила) зависит не от его геометрических свойств (величина и форма электродов, объемы омывающих электроды жидкостей, способ их разобщения), но исключительно от химической природы материалов, взятых для электродов и электролитических растворов, а также от концентрации последних.

Мы рассмотрели простейший гальванический элемент, известный под названием *элемента Даниэля* (см. рис. 140). Оценим, что существенно и что несущественно в его конструкции. Цинковый электрод, конечно, необходим, так как цинк является прямым участником химической реакции, энергия которой питает элемент. Наоборот, несущественно, что в качестве второго электрода мы взяли именно медь. Этот второй электрод в химической реакции не участвует; он служит лишь передатчиком электронов, нейтрализующих ионы меди. Поэтому ничто не изменилось бы, если бы в качестве второго электрода мы взяли какой-либо другой электропро-

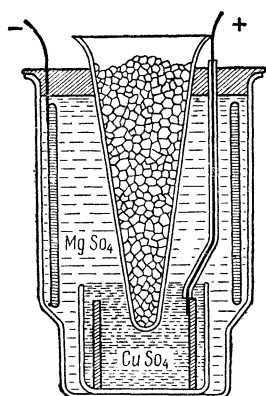
водящий материал с низкой упругостью растворения, например платину или уголь. Тотчас по замыкании тока на платине или на угле осадился бы тончайший слой меди, и в последующем элемент работал бы так же, как если бы электрод с самого начала был медным.

Из двух примененных электролитов, наоборот, наибольшее значение имеет медный купорос, так как именно он является наряду с цинком участником реакции, энергия которой питает элемент. Однако вместо сернокислой меди мы могли бы взять любую другую соль меди. Существенно лишь, чтобы имелись ионы меди независимо от того, в виде какой соли они введены в раствор. Сернокислый же цинк опять-таки может быть заменен солью какого-либо другого металла, например поваренной солью.

Заменяя цинк другими металлами с высокой упругостью растворения или медный купорос солями других металлов с низкой упругостью растворения, мы получаем ряд новых гальванических элементов.

Следует указать на роль пористой перегородки. Ее назначение заключается лишь в том, чтобы воспрепятствовать непосредственному действию медного купороса на цинк. При непосредственном действии медного купороса на цинк энергия реакции выделилась бы в виде теплоты в самом гальваническом элементе, вместо того чтобы превратиться в электрический ток. В некоторых конструкциях гальванических элементов пористая перегородка не нужна. Она не была бы нужна и в рассмотренном элементе Даниэля, если бы

Рис. 141. Часто применяемое устройство элемента Даниэля (элемент Мейдингера).



применяемый в нем цинк был идеально чист; химически чистый цинк, как показывает опыт, не взаимодействует с медным купоросом при непосредственном соприкосновении. Скопившиеся вблизи поверхности цинка в двойном слое положительные ионы цинка отталкивают одноименно заряженные ионы меди и препятствуют их соприкосновению с металлическим цинком.

На рис. 141 показана схема одного из применяемых в технике вариантов элемента Даниэля — *элемента Мейдингера*. Здесь цинк находится в растворе сернокислого магния ($MgSO_4$), медь — в насыщенном растворе медного купороса. Расход медного купороса при работе элемента автоматически пополняется растворением запасенных в элементе кристаллов $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Пористая перегородка в этом элементе отсутствует, так как смешиванию растворов противодействует разность их плотностей.

В технике чаще всего применяют *элементы Лекланше*, водоналивные и сухие. Схема водоналивного элемента Лекланше дана на рис. 142. В этом элементе цинк помещен в раствор нашатыря (NH_4Cl). Растворяясь, цинк вытесняет ионы NH_4^+ ; образуется хлористый цинк. Для устранения выделения пузырьков водорода на аноде, которым служит угольный стержень, этот угольный стержень помещают в смесь перекиси марганца и графита (графит служит для придания смеси электропроводности, а перекись марганца, реагируя с водородом, образует воду и окись марганца). Сухой элемент Лекланше не нуждается в заливке водой, так как он содержит готовый электролит в виде сгущенного крахмалом раствора нашатыря.

Сухие батареи, широко применяемые для питания анодных цепей радиоаппаратов (БАС-60 и БАС-80), дают приблизительно 0,3—0,4 ампер-часа на 1 кг веса батареи; они рассчитаны на сопротивление цепи в несколько тысяч омов.

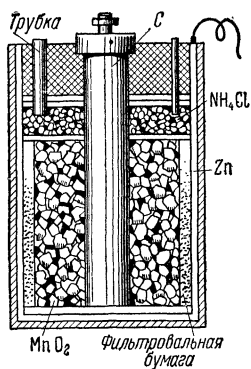


Рис. 142. Водоналивной элемент Лекланше ($\mathcal{E} \approx 1,5$ в).

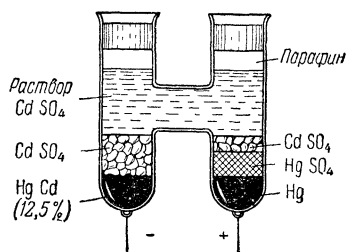
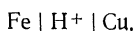


Рис. 143. Кадмиевый нормальный элемент Вестона. Электродвижущая сила при 18° равна 1,0183 в.

В лабораторной практике для измерительных установок часто применяют *кадмиевый нормальный элемент Вестона*, устройство которого пояснено рисунком 143.

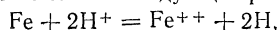
Гальванические элементы возникают также, вопреки нашему желанию, всюду, где мы имеем дело с металлическими конструкциями, созданными из разнородных металлов с различной упругостью растворения. Это приводит к коррозии ¹⁾ металлов. На поверхности металла всегда имеется тончайшая адсорбированная из воздуха пленка влаги, содержащая водородные ионы, получающиеся частью от диссоциации самой воды, частью от насыщения пленки углекислотой из воздуха.

Например, в металлической конструкции, состоящей из медных и железных частей, мы имеем гальванический элемент следующего рода:



¹⁾ От лат. *corrosio* — разъедание.

который должен действовать согласно следующей реакции:



т. е. железо будет разрушаться, выделяя в раствор ионы, вследствие чего образуется (в итоге вторичных реакций) ржавчина, а на поверхности меди будет выделяться водород. Благодаря медленности процесса кислород из атмосферы успевает диффундировать к местам выделения водорода и окислять последний в воду. Следовательно, такая конструкция уподобляется короткозамкнутому элементу с деполяризатором.

Вообще говоря, необходимо всячески избегать соприкосновения металлов, имеющих сильно различающиеся упругости растворения. Однако в известных случаях это становится, наоборот, желательным и используется именно как мера борьбы с коррозией. Довольно широко применяется для защиты ответственных частей той или иной металлической конструкции так называемый *метод протекторов*. В паровые котлы вводят листы цинка, металлически связанные со стенками котла. Цинк обладает большей упругостью растворения, чем железо.

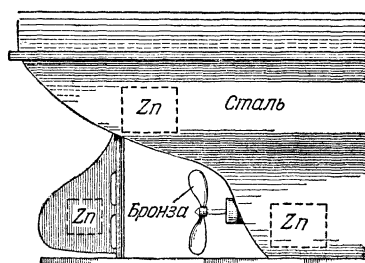


Рис. 144. Метод протекторов.

Он становится в получившемся гальваническом элементе отрицательным электродом и подвергается растворению, в то время как на стенках котла и в дымогарных трубах выделяется водород. На рис. 144 показано, как применяется способ протекторов для защиты ответственных частей морских судов.

Для борьбы с коррозией часто применяют лакокрасочные и эмалевые покрытия металла. Широко распространено также покрытие железа цинком, оловом и хромом. Оцинкованное или хромированное железо не разрушается коррозией даже в том случае, если в слое покрытия имеются глубокие царапины. Это

объясняется тем, что в данном случае (когда железо покрыто более электроотрицательным металлом) в гальваническом микроэлементе, возникающем у царапины, железо является анодом и не растворяется, а, напротив, покрывается пленкой цинка или хрома. Таким образом происходит самовосстановление покрытия в том месте, где оно оказалось случайно нарушенным (рис. 145). В связи со сказанным покрытия металла более электроотрицательным металлом называют *анодными покрытиями*.



Рис. 145. Гальванические микроэлементы в царапине оцинкованного железа в некоторой мере восстанавливают пленку покрытия.

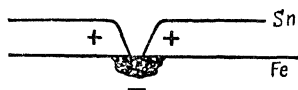


Рис. 146. В местах царапин луженого железа происходит быстрая коррозия металла.

Противоположная картина наблюдается при нарушении слоя полуды — слоя олова на железе. Такое покрытие называют *катодным* (железо в гальванических микроэлементах, возникающих в царапинах луженого железа, является катодом); в местах, где полуда поцарапана, железо, как известно, быстро ржавеет (рис. 146).