**V. Ueber die Beziehungen der electrischen Grössen
und den Nutzeffect von Secundärelementen;
von Wilhelm Häberlein.**

(Hierzu Taf. III Fig. 16–22.)

Auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. W. Kohlrausch begann ich im Januar vorigen Jahres im electrotechnischen Institut der königl. technischen Hochschule zu Hannover eine Untersuchung über Secundärelemente, in denen Bleisuperoxyd und Blei als Electroden fungiren. Bei den Versuchen beabsichtigte ich, folgende Grössen mit möglichster Genauigkeit zu messen:

- 1) die Stromintensität,
- 2) die Potentialdifferenz der offenen Säule (electromotorische Kraft),
- 3) die Potentialdifferenz der geschlossenen Säule (Klemmspannung),
- 4) den inneren Widerstand.

Um diese Grössen jederzeit ohne Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit schnell hintereinander messen zu können, traf ich folgende, eigens zum Zweck dieser Untersuchungen hergestellte und in Fig. 16 schematisch wiedergegebene Versuchsanordnung. Das zu untersuchende Element befindet sich bei A_1 , während der Stromkreis von A_2 nur zur bequemen Formirung von Elementen dient, die Leitung der primären Stromquelle (eine im Hauptlaboratorium befindliche Accumulatorenatterie) führt zu den Quecksilbernäpfen a und b ; ein kleiner Compass (p) lässt stets die Stromrichtung erkennen. Mittelst der weiteren Quecksilbernäpfe c , d und passend eingelegter Kupferbügel lässt sich die Ladung, resp. Entladung, in sehr einfacher Weise vornehmen; R_3 und R_4 sind Rheostaten, mittelst deren die Stromintensitäten beliebig variirt werden können. Bei C befindet sich ein Commutator, der zur Ermittlung des beiderseitigen Ausschlages vor das Galvanometer gesetzt ist.

Die Stromintensität von A_2 wurde an einem in Serien geschalteten Strommesser von Ayrtton und Perry abgelesen.

Die Stromintensität von A_1 wurde mit dem Spiegelgalvanometer gemessen, welches sich im Nebenschluss zur Hauptleitung befindet, wenn die Verbindung bei J hergestellt ist.

Es ist in Fig. 17:

$$i = J \cdot \frac{w}{w + W}.$$

Die Potentialdifferenzen des offenen wie des geschlossenen Elements wurden mittelst desselben Galvanometers nach dem Ohm'schen Gesetz bestimmt, wenn die Verbindung bei E hergestellt war. Es ist nach Fig. 18:

$$e = (w_i + W) i.$$

Da der innere Widerstand des Elementes w_i in allen Fällen nur etwa 0,1 und W etwa 3000 Ohm betrug, so konnten die Potentialdifferenzen mit genügender Genauigkeit gleich $W \cdot i$ gesetzt werden.

Das Spiegelgalvanometer war gut gedämpft und hatte 190 Windungen von 0,81 Ohm Widerstand. Die Zuleitung sowohl für Spannungs- als Strommessung hatte 0,39 Ohm, und der Scalenabstand betrug 1,5 m. Wegen der erforderlichen Correction auf Bogen etc. wurde die Scala auf Proportionalität mit dem Ausschlage calibriert, indem eine Stromquelle von constanter electromotorischer Kraft (Accumulatorenatterie) durch sehr hohe Widerstände von verschiedener Grösse geschlossen wurde. Die Widerstände der beiden Neusilberrheostaten R_1 und R_2 wurden in folgender Weise nach den Temperaturänderungen¹⁾ corrigirt.

Der Temperaturcoefficient der betreffenden Neusilbersorte ist 0,0003. Um den Widerstand W von einer Temperatur t_W auf eine Temperatur von 20° zu reduciren, hat man:

$$W_{20^\circ} = W + W(20 - t_W) 0,0003.$$

Da nun der Ausschlag mit genügender Genauigkeit proportional $1/W$ gesetzt werden kann, so ergibt sich der Ausschlag für 20° zu:

$$\alpha_{20} = \alpha - \alpha(20 - t_W) 0,0003 \text{ (Formel 1).}$$

---

1) Vgl. W. Kohlrausch, Electrotechn. Zeitschr. Juli 1886.

Ferner ist wegen der veränderlichen Temperatur des Abzweigungswiderstandes w eine Correction anzubringen; derselbe ist, um Temperaturänderungen durch den Strom selbst zu vermeiden, aus einem Streifen Nickelblech von 2500 mm Länge, ppr. 20 mm Breite und 0,1 mm Dicke hergestellt. Da mir seinerzeit keine Angabe über den Temperaturcoefficienten dieses Nickelblechs vorlag, so habe ich eine Anzahl von Bestimmungen vorgenommen, die als Mittelwerth 0,0002 ergaben; es ist mithin:

$$w_{20} = w + w(20 - t_w) 0,0002.$$

Da nun $i = J(w/(w + W))$ und W im Verhältniss zu w sehr gross ist, so kann man α mit genügender Genauigkeit proportional w setzen, folglich ist:

$$\alpha_{20} = \alpha + \alpha(20 - t_w) 0,0002 \text{ (Formel 2).}$$

Für die Correctionsgrössen:

$$\alpha(20 - t_w) 0,0003 \text{ und } \alpha(20 - t_w) 0,0002$$

berechnete ich mir unter Berücksichtigung verschiedener Temperaturen und verschiedener Ausschläge einfache und übersichtliche Tabellen.

Die Schwankungen der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus, sowie etwaige zufällige locale magnetische Einflüsse auf das Galvanometer eliminirte ich nach einem von W. Kohlrausch angegebenen Verfahren¹⁾, bei dem ein Thermoelement in folgender Weise benutzt wurde. Ein Neusilberdraht wurde mit Kupferdrähten hart zusammengelöthet und die freien Enden der letzteren mit dem Galvanometer durch die Quecksilbernäpfe bei Th (Fig. 16) in Verbindung gesetzt; um einen passenden Ausschlag zu erhalten, wurde noch ein kleiner Widerstand w_1 in die Leitung eingesetzt. Die eine Löthstelle wurde in den Dampf von siedendem Wasser, die andere in Wasser von der Zimmertemperatur getaucht; die Temperatur der kälteren Löthstelle t_k las ich an einem in das Wasser getauchten Thermometer bis auf 0,01° genau ab; die Temperatur der heissen Löthstelle berechnete ich aus dem zeitweiligen Barometerstande b und der Temperatur t_b des Barometers.

---

1) W. Kohlrausch, Electrotechn. Zeitschr. Juli 1886.

Als Strometalon wird dann derjenige Strom benutzt, der bei einer Temperaturdifferenz $T - t = 80^\circ$ entstehen würde, wenn die Temperatur in der ganzen Leitung gleich 20° C. wäre.

Um den einer beobachteten Temperaturdifferenz $T - t$ gemessenen Ausschlag ϑ auf $T - t = 80^\circ$ zu reduciren, wurde das Thermoelement bei möglichst verschiedenen Temperaturen der kalten Löthstelle empirisch graduirt. Um den Leitungswiderstand im Thermostromkreise auf die Temperatur von 20° zu reduciren, verfuhr ich in folgender Weise.

Die Messung der Widerstände (Fig. 19) ergab:

$$w_e = 0,10; \quad w_1 = 2,07; \quad w_2 = 0,81.$$

Da w_e in geheiztem und in ungeheiztem Zustande keinen merklich verschiedenen Werth gab, konnte es unbedenklich als constant in die Rechnung eingeführt werden. Der Temperaturcoefficient von w_1 beträgt 0,000 315, und derjenige von w_2 beträgt 0,004. Der Gesamtwiderstand des Thermostromkreises ist:

$$w = w_e + w_1 + w_2 = 2,98 \text{ Ohm};$$

um denselben hinsichtlich der Temperaturen t_1 und t_2 auf 20° zu reduciren, hat man:

$$w_{20} = w + (20 - t_1) 0,000\,315\,w_1 + (20 - t_2) 0,004\,w_2.$$

Dafür kann man mit hinreichender Genauigkeit setzen:

$$w_{20} = w + 0,000\,218 \{120 - (t_1 + 5t_2)\} w.$$

Da nun ϑ dem Gesamtwiderstande umgekehrt proportional ist, so ergibt sich:

$$\vartheta_{20} = \vartheta - 0,000\,218 \{120 - (t_1 + 5t_2)\} \vartheta \text{ (Formel 3)}.$$

Der Bequemlichkeit wegen berechnete ich auch hierfür eine einfache und übersichtliche Tabelle für verschiedene Temperaturen t_1 und t_2 bei einer mittleren Temperaturdifferenz.

Zur Aichung des Galvanometers diene das Silbervoltameter (Fig. 20).

Die Intensität des Thermostromes sei s , der Ausschlag für s sei ϑ und derjenige für i sei α . Die Bezeichnungen

sollen bei der Aichung den Index 0 und bei der Messung den Index 1 erhalten. Der Hauptstrom, welcher bei der Messung gesucht wird, wird bei der Aichung aus dem electrochemischen Aequivalent des Silbers berechnet. Nach den neuesten Untersuchungen von F. und W. Kohlrausch¹⁾ scheidet der Strom von 1 Amp. in 1 Sec. 1,1183 mg Ag aus. Es gelten die Beziehungen:

$$i_0 = c_0 \cdot \alpha_0 = J_0 \cdot \frac{w}{w + W_0}, \quad s = c_0 \cdot \vartheta_0 = \frac{i_0 \cdot \vartheta_0}{\alpha_0} = J_0 \frac{w}{w + W_0} \cdot \frac{\vartheta_0}{\alpha_0}.$$

c_0 ist in beiden Fällen dieselbe Galvanometerfunction, die unbekannt bleiben darf, weil sie wieder fortfällt.

Setzen wir:

$$\frac{s}{w} = \frac{J_0}{w + W_0} \cdot \frac{\vartheta_0}{\alpha_0} = C,$$

so ist C der Reductionsfactor des Galvanometers für Strommessung, und verschiedene Aichungen ergaben als Mittelwerth:

$$C = 0,000\,646\,7.$$

Für die Messung ergibt sich dann:

$$i_1 = c_1 \cdot \alpha_1 = J_1 \frac{w}{w + W_1}, \quad s = c_1 \cdot \vartheta_1 = \frac{i_1 \cdot \vartheta_1}{\alpha_1} = J_1 \frac{w}{w + W_1} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1},$$

$$\frac{s}{w} = \frac{J_1}{w + W_1} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} = C.$$

Da s dasselbe geblieben ist, so ist auch C noch dasselbe, und es ist:

$$J_1 = C (w + W_1) \frac{\alpha_1}{\vartheta_1}.$$

Da der zur Spannungsmessung dienende Strom so klein ist, dass selbst bei mehrstündigem Durchgange durch das Voltameter noch keine genügende Menge Silber niedergeschlagen würde, um eine zuverlässige Wägung auszuführen, so musste auch hier das Galvanometer in einen Nebenschluss gesetzt werden, der von einem ganz genau bekannten Widerstande abgezweigt war; als solcher diente hier eine Siemens'sche Normaleinheit von bekanntem Temperaturcoefficienten. Es ist hier (Fig. 20):

1) F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. 27. p. 1. 1886.

$$i_0 = c_0 \cdot \alpha_0 \quad \text{und} \quad s = c_0 \cdot \vartheta_0, \quad \frac{i_0}{s} = \frac{\alpha_0}{\vartheta_0} \quad \text{oder} \quad s = i_0 \cdot \frac{\vartheta_0}{\alpha_0}.$$

Setzen wir nun:

$$s = i_0 \cdot \frac{\vartheta_0}{\alpha_0} = R,$$

so ist R der Reductionsfactor für die Spannungsmessung.

Da J_0 wieder mit dem Ag-Voltameter bestimmt ist, so ist auch:

$$i_0 = J_0 \cdot \frac{w}{w + W} \quad \text{bekannt.}$$

Die Correctionen wegen der Temperatur u. s. w. sind dieselben, wie bei der Strommaichung, nur tritt an die Stelle der Correction für den Nebenschluss w die entsprechende Correction für die Normaleinheit. Aus verschiedenen Aichungen ergab sich der Mittelwerth:

$$R = 0,000\,318\,2.$$

Für die Messung ergibt sich dann:

$$i_1 = c_1 \cdot \alpha_1 \quad \text{und} \quad s = c_1 \cdot \vartheta_1, \quad \text{und hieraus:} \quad s = i_1 \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} = R.$$

Da s dasselbe ist, so ist auch R dasselbe geblieben, mithin ist:

$$i_1 = R \cdot \frac{\alpha_1}{\vartheta_1} \quad \text{und} \quad k = i_1 \cdot W'.$$

Die Messungen der Stromstärke sowohl, als auch der Spannung habe ich dann noch in der Weise vereinfacht, dass ich den Rheostatenwiderstand bei den einzelnen Versuchen so wählte, dass einem Ausschlage von 100 Scalentheilen ein Strom von J Amp., resp. eine Spannung von k Volt entspricht. Zu diesem Zwecke heizte ich vor Beginn eines jeden Versuches das Thermoelement und machte eine genaue Ablesung folgender Grössen:

$$b, \, t_b, \, t_w, \, t_2, \, t_W, \, t_1, \, t_\vartheta \quad \text{und} \quad \vartheta.$$

Dann wurde ϑ auf $T - t_\vartheta = 80^\circ$ und nach Formel (3) auf $t_1 = t_2 = 20^\circ$ reducirt, ferner α wegen t_W nach Formel (2) vergrößert.

Aus der Relation: $J_1 = C(w + W_1) \frac{\alpha_1}{\vartheta_1}$ folgt:

$$W_1 = \frac{J_1}{C} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} - w.$$

Von diesem Werthe ist noch der Widerstand von Galvanometer plus Zuleitung in Abzug zu bringen; da $w = 0,5$ Ohm ist, so sind:

$$\frac{J_1}{C} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} - 1,7 \text{ Ohm}$$

im Rheostaten R_1 zu stöpseln, damit einem Ausschlage von α_1 Scalentheilen ein Strom von J_1 Amp. entspricht.

Um für eine Potentialdifferenz von k Volt einen Ausschlag von α Scalentheilen zu erhalten, ergibt sich aus der Relation:

$$i_1 = R \cdot \frac{\alpha_1}{\vartheta_1} \quad \text{und} \quad k = i_1 \cdot W', \quad W' = \frac{k}{R} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1}.$$

Von diesem Widerstande ist ebenfalls derjenige von Galvanometer plus Zuleitung zu subtrahiren; es müssen daher im Rheostaten R_2 :

$$\frac{k}{R} \cdot \frac{\vartheta_1}{\alpha_1} - 1,2 \text{ Ohm}$$

gestöpselt werden, um für k Volt einen Ausschlag von α Scalentheilen zu erhalten.

Widerstandsbestimmung. — Zur Bestimmung des inneren Widerstandes der Secundärelemente versuchte ich verschiedene Methoden anzuwenden, ohne indessen bei dem geringen Betrage desselben befriedigende Resultate zu erhalten. Ich machte mir daher zum Messen des inneren Widerstandes die aus Fig. 16 ersichtliche und in Fig. 22 noch besonders dargestellte Zusammenstellung.

Diese Methode gestattet, den Widerstand schnell, leicht und sicher zu bestimmen, und erfordert überdies nur momentanen Stromschluss. In Fig. 22 befindet sich zwischen m und n ein Daniell als Hülfs säule, dessen electromotorische Kraft durch das Element A_1 , dessen Widerstand gemessen werden soll, compensirt wird; ko ist ein ausgespannter Neusilberdraht, auf dem ein Contactklotz so lange verschoben wird, bis durch das Galvanoskop g kein Strom mehr hindurchgeht; rk ist ein passend gewählter Widerstand aus Neusilber.

Der Widerstand von $e l r k$ sei a , und derjenige von $h i k r l e g$, dessen Grösse durch die jeweilige Stellung

des Contactklotzes bedingt ist, sei b . Dann folgt aus der zweiten Kirchhoff'schen Regel:

$$E = (W + b)i \quad \text{und} \quad e' = a \cdot i,$$

also:
$$\frac{E}{e'} = \frac{W + b}{a} \quad \text{oder} \quad W = \frac{E}{e'} a - b.$$

Das Verhältniss E/e' wurde dadurch genau ermittelt, dass durch Herstellung der Verbindungen I und IV und III und IV die Ausschläge für E und e' abgelesen wurden.

Die Widerstände a und b sind nach der folgenden (von W. Kohlrausch in seiner Vorlesung über theoretische Electrotechnik angegebenen) Methode bis auf 0,1 Proc. genau bestimmt. In Fig. 21 sind die beiden Widerstände E und W hintereinander in den Stromkreis eingeschaltet; wenn der durch das Galvanometer gehende Strom von E abgezweigt ist, sei der Ausschlag α_1 und der im Rheostaten gestöpselte Widerstand w_1 , während α_2 und w_2 gelten sollen, wenn von W abgezweigt ist. Es ist dann:

$$J = c \cdot \alpha_1 = i \cdot \frac{E}{w_1 + E} \quad \text{und} \quad J = c \cdot \alpha_2 = i \cdot \frac{W}{w_2 + W}.$$

Wenn man hier w_2/W und w_1/E grösser als 1000 wählt, so kann man mit der erwähnten Genauigkeit setzen:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{E}{W} \cdot \frac{w_2}{w_1}, \quad \text{also} \quad \frac{W}{E} = \frac{\alpha_2 \cdot w_2}{\alpha_1 \cdot w_1}.$$

Da E eine Siemens'sche Normaleinheit war, so ist $W = (\alpha_2 \cdot w_2) / (\alpha_1 \cdot w_1)$. Zahlreiche Messungen ergaben für a den Werth: 0,9606 Ohm.

Der Neusilberdraht ok war über einer in Millimeter getheilten Scala ausgespannt, und es wurden die für b in Rechnung zu setzenden Widerstände in der Weise ermittelt, dass verschiedene Messungen ausgeführt wurden, während der Contactklotz nacheinander bei:

0,2   0,3   0,4   0,5   0,6   0,7   0,8 stand;
die Widerstände betragen dann:

1,234   1,349   1,456   1,581   1,697   1,814   1,931.

Das Galvanoskop war so empfindlich, dass bei einer Verschiebung des Contactklotzes um 0,5 mm noch ein deutlicher Ausschlag erfolgte.

Versuchsobjecte und Bezeichnungen. — Die von mir untersuchten Elemente bestanden aus zwei Bleiplatten von je 200×100 mm, die in einer Entfernung von 10 mm durch Hartgummistücke auseinander gehalten und in ein Gefäss mit Schwefelsäure eingetaucht waren, die mit 10 Volumen Wasser verdünnt war. Die Bleiplatten waren in verschiedener Weise formirt, theils nach Planté nur durch die Einwirkung des Stromes; theils durch vorherige Behandlung mit Salpetersäure¹⁾, wobei ich bemerke, dass ich keine besondere Wirkung erhielt, wenn die Säure, wie von Planté vorgeschlagen, mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt war; dagegen erzielte ich eine überraschende Wirkung, wenn die Platten vor der Ladung zehn bis zwölf Stunden lang in Salpetersäure getaucht waren, welche mit dem Fünffachen ihres Volumens Wasser verdünnt war.

Ein Theil der Elemente war auch dadurch hergestellt worden, dass die reinen Bleiplatten vor der electrolytischen Behandlung mit einer künstlichen Oberflächenschicht versehen wurden, welche aus dem mechanischen Gemenge von freiem Schwefel mit verschiedenen Bleiverbindungen bestand wobei der geschmolzene Schwefel als Bindemittel diente.

Hinsichtlich der gewählten Bezeichnungen ist zu bemerken, dass sich die grossen Buchstaben auf die Ladung und die kleinen auf die Entladung beziehen sollen.

Es bedeutet:

J , resp. i die Stromintensität;

W , „ w den inneren Widerstand;

E , „ e die electromotorische Kraft;

K , „ k die Klemmspannung;

T , „ t die Dauer der Ladung, resp. Entladung.

Alle vorkommenden Grössen sind in den vom internationalen Congress der Electriciker zu Paris festgesetzten Einheiten des absoluten Maasssystems ausgedrückt.

Die Beobachtungen. — Allen bisherigen Untersuchungen über Secundärbatterien lagen die Formeln:

$$K = E + J.W \quad \text{und} \quad k = e - i.w$$

1) Planté, Compt. rend. 95. p. 418. 1882.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXI.

zu Grunde; mittelst derselben wurde entweder der Widerstand aus den beobachteten Grössen der electromotorischen Kraft, der Klemmspannung und der Intensität berechnet (v. Waltenhofen), oder es wurde die Klemmspannung, die Intensität und der Widerstand gemessen und daraus die electromotorische Kraft berechnet (Hallwachs). Ich stellte zunächst bei der Entladung verschiedene Versuche an, indem ich die Grössen k , e und i möglichst schnell hintereinander ablas und daraus $w = (e - k)/i$ berechnete.

Beobachtungsreihe I. Am 18. Mai 1886.

Zeit	e	k	i	$e - k$	w
3 ^b 30 ^m	1,992	1,968	0,278	0,029	0,104
3 45	1,990	1,961	0,278	0,029	0,104
4 0	1,989	1,960	0,278	0,029	0,104
4 10	1,987	1,958	0,278	0,029	0,104
4 20	1,985	1,943	0,276	0,042	0,152
4 30	1,983	1,927	0,273	0,056	0,205
4 40	1,978	1,918	0,272	0,060	0,221
4 46	—	Abfall	—	—	—
4 48	1,634	0,450	0,023	1,184	51,5
4 55	1,714	—	offen	—	—
5 0	1,977	—	offen	—	—
5 10	1,541	0,280	0,019	1,261	66,4
5 30	1,531	0,251	0,012	1,280	106,6

Hieraus würde sich ergeben, dass der Widerstand bei der Entladung zunächst constant ist; bei der allmählichen Abnahme der Klemmspannung nimmt er langsam zu, bis die Klemmspannung anfängt, plötzlich abzufallen, während dessen er schnell anzusteigen scheint. Wenn der Widerstand die aus der Formel $e = k - i \cdot w$ folgende Grösse wirklich hätte, so müsste er nach dem erfolgten Abfall der Klemmspannung nach der F. Kohlrausch'schen Methode mittelst Telephon und Wechselströmen zu messen sein. Die von mir angegebene Methode der Widerstandsbestimmung ist nach dem erfolgten Abfall der Klemmspannung nicht mehr anwendbar, da als Bedingung für deren Ausführbarkeit die Constanz der Säule vorausgesetzt werden muss. Um ein möglichst klares Bild von dem Verhalten des Widerstandes zu gewinnen, stellte ich während der Entladung von verschiedenen

Elementen zahlreiche Versuche in folgender Weise an. Zunächst beobachtete ich schnell hintereinander die Grössen i und k , sodann öffnete ich den Entladungsstrom, während das auf Spannungsmessung geschaltete Galvanometer noch den Ausschlag α_k für k anzeigte; beim Öffnen wuchs der Ausschlag momentan auf α_e an, während er beim Schliessen sofort wieder den Ausschlag α_k ergab. Da nun der Rheostatenwiderstand so gewählt ist, dass dem einseitigen Ausschlage von 100 Scalentheilen eine Spannung von 2 Volt entspricht, so ist unmittelbar:

$$e - k = 2 (\alpha_e - \alpha_k) \text{ Volt,}$$

woraus dann für den inneren Widerstand des Elementes folgt:

$$w = \frac{2 (\alpha_e - \alpha_k)}{i} \text{ Ohm.}$$

Alsdann machte ich eine genaue Widerstandsbestimmung nach der oben beschriebenen Methode, solange die Klemmspannung ziemlich constant war; nachher suchte ich w mittelst Telephon und Wechselströmen zu messen.

Diese Beobachtungen wiederholte ich in geeigneten Intervallen während der ganzen Entladungsdauer und stellte aus den beobachteten Grössen folgende Versuchsreihen zusammen.

Beobachtungsreihe II. Am 28. Mai 1886.

Zeit	k	i	$e - k$	w berechn.	w gemess.
3 ^h 30 ^m	1,937	0,399	0,033	0,083	0,081
3 45	1,937	0,399	0,033	0,083	0,082
4 0	1,936	0,399	0,033	0,083	0,081
4 15	1,935	0,398	0,033	0,083	0,082
4 30	1,930	0,396	0,034	0,086	0,082
4 45	1,925	0,395	0,034	0,086	0,082
5 0	1,917	0,394	0,034	0,086	0,082
5 10	1,913	0,393	0,034	0,087	0,083
5 20	1,908	0,392	0,036	0,092	0,089
5 30	1,899	0,390	0,040	0,103	0,096
5 40	1,888	0,387	0,048	0,124	0,119
5 50	1,877	0,385	0,056	0,145	0,134
6 0	1,868	0,383	0,066	0,172	0,162
6 10	1,862	0,380	0,078	0,205	0,190
6 20	1,844	0,354	0,086	0,243	—
6 25	Die Klemmspannung fiel plötzlich ab.				
6 30	—	0,049	1,240	25,3	<0,5
6 37	—	0,030	1,414	47,1	<0,5

Beobachtungsreihe III. Am 8. Juni 1886.

Zeit	k	i	$e - k$	w berechn.	w gemess.
3 ^h 30 ^m	1,943	0,275	0,023	0,084	0,081
3 45	1,942	0,275	0,023	0,084	0,081
4 0	1,942	0,274	0,023	0,084	0,081
4 15	1,942	0,274	0,023	0,084	0,081
4 30	1,937	0,274	0,023	0,084	0,081
4 40	1,934	0,273	0,023	0,084	0,082
4 50	1,929	0,272	0,023	0,085	0,088
5 0	1,926	0,272	0,026	0,096	0,093
5 10	1,923	0,271	0,028	0,103	0,100
5 20	1,913	0,271	0,033	0,122	0,114
5 30	1,902	0,270	0,040	0,148	0,134
5 40	1,897	0,269	0,044	0,164	0,148
5 50	1,891	0,267	0,049	0,184	0,165
6 0	1,884	0,267	0,058	0,217	0,194
6 10	Abfall	0,264	0,840	3,18	<0,5
6 15	—	0,038	1,364	35,9	<0,5
6 18	—	0,021	1,398	66,6	<0,5
6 25	—	0,019	1,430	75,3	<0,5

Beobachtungsreihe IV. Am 26. Juni 1886.

3 ^h 0 ^m	1,938	0,395	0,030	0,076	0,074
3 10	1,937	0,395	0,030	0,076	0,073
3 20	1,936	0,395	0,030	0,076	0,074
3 30	1,936	0,395	0,030	0,076	0,073
3 40	1,934	0,394	0,029	0,074	0,074
3 50	1,932	0,393	0,030	0,076	0,074
4 0	1,932	0,394	0,030	0,076	0,075
4 10	1,931	0,394	0,030	0,076	0,074
4 20	1,930	0,393	0,030	0,076	0,074
4 30	1,928	0,392	0,030	0,077	0,073
4 40	1,928	0,392	0,030	0,077	0,074
4 50	1,927	0,391	0,030	0,077	0,074
5 0	1,925	0,391	0,030	0,077	0,074
5 10	1,924	0,390	0,030	0,077	0,074
5 20	1,921	0,386	0,030	0,078	0,075
5 30	1,921	0,382	0,031	0,081	0,077
5 40	1,915	0,372	0,032	0,086	0,084
5 50	1,910	0,368	0,037	0,101	0,097
6 0	1,907	0,367	0,045	0,123	0,113
6 10	1,893	0,366	0,051	0,139	0,137
6 20	1,884	0,364	0,056	0,154	0,152
6 30	1,879	0,360	0,064	0,178	0,170
6 40	1,863	0,353	0,067	0,190	0,183
6 50	1,799	0,349	0,083	0,234	0,229
7 0	—	0,343	0,120	0,350	<0,5
7 5	—	0,092	1,330	14,5	<0,5
7 8	—	0,027	1,410	52,2	<0,5
7 12	offen	$e = 1,563$	—	—	—
7 18	offen	$e = 1,621$	—	—	—

Sowohl aus Columne 5 wie aus Columne 6 der vorstehenden Tabellen geht hervor, dass der Widerstand bei der Entladung zunächst constant ist; darauf scheint er mit der allmählichen Abnahme der Klemmspannung etwas anzuwachsen, bis die Klemmspannung plötzlich abfällt.

Nach Columne 5 scheint er dann aber ganz schnell anzusteigen, während die Messungen mittelst Telephon und Wechselströmen ganz unzweideutig ergaben, dass diese plötzliche Zunahme des Widerstandes in Wirklichkeit nicht stattfindet; wenngleich auch wegen des geringen Betrages eine genaue Widerstandsbestimmung mit dem Telephon nicht gelingen wollte, so betrug der Widerstand doch in allen Fällen unzweifelhaft weniger als 0,5 Ohm.

Aus den bisherigen Versuchen ist ebenfalls ersichtlich, dass nur die Stromstärke denselben jähen Abfall zeigt, wie die Klemmspannung, nicht aber die electromotorische Kraft des Elements, welche in allen von mir beobachteten Fällen nur eine verhältnissmässig geringe Abnahme zeigte.

Um hierüber näheren Aufschluss zu erhalten, bestimmte ich während der Entladung von verschiedenen Elementen die electromotorische Kraft und die Klemmspannung möglichst schnell hintereinander.

Beobachtungsreihe V.

Am 10. Juli 1886.

Zeit	k	e	Zeit	k	e
4 ^h 0 ^m	1,973	2,005	5 ^h 40 ^m	1,943	1,983
4 10	1,972	2,004	5 50	1,941	1,983
4 20	1,970	2,002	6 0	1,931	1,973
4 30	1,966	1,999	6 10	1,916	1,973
4 40	1,962	1,997	6 20	1,910	1,972
4 50	1,961	1,994	6 30	1,908	1,970
5 0	1,959	1,992	6 40	1,896	1,957
5 10	1,956	1,991	6 50	1,850	1,951
5 20	1,954	1,988	6 55	0,112	1,573
5 30	1,951	1,986	7 0	0,068	1,545

Beobachtungsreihe VI. Am 14. Juli 1886.

Zeit	k	e	Zeit	k	e
10 ^h 0 ^m	1,925	1,970	12 ^h 30 ^m	1,883	1,920
10 15	1,921	1,963	12 35	1,864	1,910
10 30	1,918	1,958	12 40	1,846	1,896
10 45	1,916	1,952	12 45	1,834	1,888
11 0	1,913	1,950	12 50	1,812	1,865
11 15	1,910	1,948	12 55	1,750	1,794
11 30	1,907	1,945	12 57	1,390	1,812
11 45	1,904	1,943	1 0	1,142	1,802
12 0	1,897	1,941	1 5	0,655	1,62
12 5	1,895	1,941	1 6	offen	1,65
12 10	1,894	1,939	1 7	offen	1,72
12 15	1,893	1,938	1 8	offen	1,76
12 20	1,889	1,930	1 10	offen	1,789
12 25	1,887	1,925	1 15	offen	1,814

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, dass die electromotorische Kraft ebenso wie die Klemmspannung zuerst ganz allmählich abnimmt; öffnet man jedoch während des jähen Abfalles der Klemmspannung den Entladungsstromkreis, so zeigt das Galvanometer momentan eine electromotorische Kraft an, die nicht um sehr viel von der früheren Grösse differirt und sogar allmählich wieder zu der früheren Höhe anwächst, wie dies aus den Tabellen I und VI hervorgeht.

Wenn aber die Klemmspannung eines Elementes plötzlich so stark abnimmt, während die electromotorische Kraft des offenen Elementes noch eine so beträchtliche Grösse besitzt, so ist dies nach meiner Ansicht — da der innere Widerstand diesen jähen Abfall erwiesenermassen nicht herbeiführt — durch das Auftreten von Polarisationserscheinungen durch frei auftretende electrolytische Gase zu erklären.

Die electromotorische Kraft eines Secundärelementes mit Bleisuperoxyd- und Bleielectroden beruht auf der galvanischen Zusammenstellung:

Abgesehen von der besonderen Art der Herstellung ist dieselbe im Princip durchaus nicht verschieden von der galvanischen Zusammenstellung:

Geht aber durch die letztere Zelle ein Strom hindurch, so tritt Wasserzersetzung ein, und die an den Electroden frei auftretenden Gase rufen bald eine electromotorische Kraft der Polarisation hervor, welche sich von der ursprünglichen electromotorischen Kraft der Säule subtrahirt und so eine beträchtliche Schwächung des Stromes herbeiführt.

Es liegt daher die Frage nahe, wie es sich mit diesen Gasen bei der Entladung des Elementes:

verhält.

Der Entladungsstrom zersetzt Wasser, indem er an der PbO_2 -Electrode Wasserstoff und an der Pb-Electrode Sauerstoff abscheidet; die electrolytischen Gase werden aber in statu nascendi sofort wieder gebunden, indem sie auf die positive Electrode reducirend und auf die negative oxydirend einwirken. So lange dies aber in Wirklichkeit der Fall ist, so lange also die electrolytischen Gase im Moment ihrer Entstehung wieder unschädlich gemacht werden, können sie — abgesehen etwa von einem ganz geringen Betrage — keine electromotorische Gegenkraft hervorrufen.

Das Secundärelement:

unterscheidet sich eben dadurch so vortheilhaft von den andern galvanischen Zusammenstellungen, dass in ihm durch die Natur der Electroden selbst die Polarisation aufgehoben ist, wenigstens in der verhältnissmässig sehr langen Zeit, während der die Klemmspannung constant bleibt.

Wenn aber die Klemmspannung anfängt, plötzlich so stark abzufallen, so rührt dies meines Erachtens daher, dass die Electroden die entwickelten Gase nicht mehr völlig zu binden vermögen, sodass dieselben sich nun in freiem Zustande auf ihnen befinden können und daher eine electromotorische Gegenkraft veranlassen müssen. Da jedoch, wie es das Wesen der Polarisation bedingt, gleichzeitig auch die Stromstärke bedeutend abfallen muss, und da die polarisirenden Gase beständig fortgeschafft¹⁾ werden, so wird in dem

1) Vgl. G. Wiedemann, Electricität. 2. § 880. p. 799.

Schliessungskreise immer noch ein, allerdings weit schwächerer Strom übrig bleiben, der dann allmählich die völlige Entladung herbeiführt. Oeffnet man aber nach dem jähen Abfall der Klemmspannung den Entladungsstromkreis, so hört die Gasentwicklung sofort auf, und die Potentialdifferenz der offenen Säule erreicht momentan wieder eine Grösse, die von dem aus der Formel $e = k - i \cdot w$ berechneten Werth ganz bedeutend abweicht, und zwar muss diese Abweichung gleich dem wirksamen Betrage der electromotorischen Gegenkraft sein.

Wenn die electromotorische Kraft zu ihrem früheren Betrage schliesslich erst ganz langsam wieder anwächst, so kann dies meiner Ansicht nach seinen Grund nur darin haben, dass die electrolytischen Gase nicht sofort wieder gänzlich verschwinden, sondern dass die letzten Spuren derselben nur ganz allmählich von den Electroden oder auch von der Flüssigkeit gebunden werden.

Wenn also bei der Entladung eines Secundärelementes mit einer entsprechenden Stromstärke die Klemmspannung zunächst ziemlich constant bleibt und dann plötzlich abfällt, so hängt der jähe Abfall nach obigen Ausführungen damit zusammen, dass die Electroden so weit oxydirt, resp. desoxydirt sind, dass sie die electrolytischen Gase nicht mehr in statu nascendi sofort zu absorbiren vermögen. Nur in der Annahme der daraus resultirenden Polarisirung scheint mir ein genügender Erklärungsgrund dafür gefunden zu werden, dass, während die Klemmspannung plötzlich so jäh abfällt, die electromotorische Kraft unmittelbar nach dem Oeffnen des primären Stromkreises gemessen, nur eine verhältnissmässig geringe Abnahme zeigt und ausserdem bei offenem Element bald wieder die frühere Grösse erreicht. Vgl. die Tabellen I und VI.

Wird ein Element mit einer unverhältnissmässig hohen Stromstärke entladen, so ist von vorn herein zu erwarten, dass die Klemmspannung plötzlich abfallen wird, ohne dass das Element völlig entladen ist; denn die erwähnte, durch die frei auftretenden Gase hervorgerufene Gegenkraft wirkt der electromotorischen Kraft entgegen, oder, wie man sich

die Sache auch vorstellen kann, die frei auftretenden Gase verändern die wirksame Oberfläche der Electroden so, dass sie sich annähernd indifferent gegeneinander verhalten. Dass die Menge der entwickelten Gase wirklich den Abfall der Klemmspannung beeinflusst, ging bei verschiedenen Versuchen daraus hervor, dass die Klemmspannung eines mit grosser Stromstärke entladene Elementes nach dem bereits erfolgten jähen Abfall sofort wieder bedeutend zunahm, wenn in den Entladungsstromkreis mehr Widerstand eingeschaltet¹⁾ wurde. Diese Zunahme war ganz ausserordentlich viel grösser als diejenige, welche der innere Widerstand des Elementes an und für sich bedingt.

Wenn man bei einem Elemente, das mit einer so hohen Stromintensität entladen wurde, den Stromkreis gleich nach dem jähen Abfall der Klemmspannung unterbricht und das Element einige Zeit offen stehen lässt, so bleibt bei einer weiteren Entladung die Klemmspannung eine Zeit lang constant; man erhält dann die sogenannten Rückstandsentladungen, die schon von Planté beobachtet²⁾ worden sind. Dieselben finden in dem Auftreten der oben erwähnten electromotorischen Gegenkraft einen einfachen Erklärungsgrund, indem bei dem offenen Elemente die polarisirenden Gase allmählich wieder absorbirt werden.

Aus den bisher angeführten Versuchen geht hervor, dass die electromotorische Kraft des offenen Elementes nur so lange die aus der Formel $k = e - i \cdot w$ folgende Grösse besitzt, als die an den Electroden auftretenden Gase in statu nascendi wieder gebunden werden. Sobald aber die nascirenden Gase auf diese Weise nicht mehr unschädlich gemacht werden, beeinflussen sie dadurch, dass sie die Electroden in freiem Zustande bedecken, das electromotorische Verhalten zu einander; da dieselben mit der Unterbrechung des Stromkreises sofort fast gänzlich wieder verschwinden³⁾, so muss jetzt natürlich die electromotorische Kraft des offenen Ele-

1) Vgl. G. Wiedemann, Electricität. 2. § 883. p. 802.

2) G. Planté, Recherches sur l'Électricité.

3) Vgl. G. Wiedemann, Electricität. 2. § 883. p. 802.

menten einen ganz anderen Werth haben, als sich aus obiger Formel ergeben würde.

Zu einem ganz analogen Resultat gelangte ich bei der Ladung von Secundärelementen bezüglich der Formel:

$$K = E + J \cdot W.$$

Um hier gleich von vorn herein einen etwaigen Einfluss auf die Klemmspannung durch Aenderung des inneren Widerstandes richtig beurtheilen zu können, nahm ich bei verschiedenen Versuchen während der Ladung von Zeit zu Zeit Widerstandsbestimmungen vor und fand, dass der Widerstand während der Ladung wesentlich stets denselben Werth behält, welches Resultat auch von Hallwachs gefunden war.

Ich bestimmte nun während der Ladung von verschiedenen Elementen die Grössen J und K , nachdem ich W vorher genau gemessen hatte; daraus wurde dann die Grösse E nach der Formel:

$$E = K - J \cdot W$$

berechnet und ausserdem die electromotorische Kraft der offenen Säule von Zeit zu Zeit beobachtet.

Beobachtungsreihe VII. Am 19. October 1886.

Zeit	J	K	E berechnet	E beobachtet	Gasentwickelung
4 ^h 0 ^m	0,727	2,115	2,071	—	
4 5	0,711	2,140	2,097	—	
4 10	0,709	2,148	2,105	2,100	
4 15	0,706	2,152	2,110	—	
4 20	0,701	2,160	2,118	—	
4 30	0,695	2,172	2,130	—	
4 40	0,684	2,191	2,150	—	
4 45	0,672	2,200	2,160	2,143	
4 50	0,658	2,238	2,199	—	an der negativen Electrode
4 55	0,638	2,261	2,223	—	
5 0	0,635	2,282	2,244	—	
5 5	0,628	2,310	2,272	—	an der positiven Electrode
5 10	0,623	2,346	2,309	2,201	
5 20	0,615	2,420	2,383	—	an beiden Electroden stark
5 30	0,610	2,458	2,421	2,204	
5 40	0,605	2,475	2,439	—	
5 50	0,602	2,495	2,459	2,206	
6 0	0,592	2,500	2,464	—	
6 10	0,590	2,507	2,472	2,203	
6 20	0,590	2,510	2,475	—	
6 30	0,589	2,510	2,475	2,207	

Beobachtungsreihe VIII. Am 27. October 1886.

Zeit	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>E</i> berechnet	<i>E</i> beobachtet	Gasentwickelung
9 ^h 15 ^m	—	2,019	1,980	—	
9 16	—	2,077	2,038	—	
9 17	—	2,093	2,054	—	
9 18	—	2,105	2,066	—	
9 19	—	2,110	2,071	—	
9 20	0,653	2,114	2,075	—	
9 25	0,642	2,127	2,088	—	
9 30	0,637	2,131	2,093	—	
9 45	0,634	2,140	2,102	—	
10 0	0,631	2,150	2,112	—	
10 15	0,630	2,160	2,122	—	an der negativen Electrode
10 20	0,628	2,178	2,140	—	
10 25	0,626	2,184	2,146	—	
10 30	0,623	2,190	2,153	—	
10 40	0,617	2,204	2,167	2,134	
10 50	0,613	2,212	2,175	—	
11 0	0,605	2,222	2,186	—	
11 10	0,601	2,233	2,197	—	
11 20	0,595	2,248	2,212	—	
11 30	0,585	2,291	2,256	—	
11 40	0,575	2,345	2,310	—	an der positiven Electrode
11 50	0,561	2,371	2,337	2,203	
12 0	0,556	2,401	2,368	—	
12 15	0,545	2,433	2,400	—	
12 30	0,536	2,456	2,424	2,206	an beiden Electroden stark
12 45	0,529	2,473	2,441	—	
1 0	0,524	2,484	2,453	2,204	
1 15	0,520	2,496	2,465	—	
1 30	0,514	2,504	2,473	2,207	
1 45	0,510	2,510	2,479	—	
2 0	0,510	2,510	2,479	2,205	

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass die Grösse:

$$E = K - J.W$$

zunächst fortwährend zunimmt; öffnet man aber den Stromkreis während der Ladung, so findet man, dass die electromotorische Kraft des offenen Elementes nur so lange mit der berechneten Grösse übereinstimmt, als keine Gasentwicklung an den Electroden sichtbar wird.

Man kann sich diese Erscheinung einfach in folgender Weise erklären. Der Ladungsstrom entwickelt an der negativen Electrode Wasserstoff, an der positiven Sauerstoff; die electrolytischen Gase können aber auch hier, ebenso wie bei

der Entladung. so lange nicht zu einer besonderen electromotorischen Wirksamkeit gelangen, als sie in statu nascendi an den Electroden wieder gebunden werden. Wie die bei der Entladung oxydirte negative Electrode den electrolytischen Wasserstoff verbraucht, um selbst reducirt zu werden, so absorbirt jetzt auch umgekehrt die positive Platte den nascirenden Sauerstoff, indem sie selbst höher oxydirt wird.

Sobald aber die Electroden nicht mehr im Stande sind, die electrolytischen Gase im Moment ihrer Entstehung zu binden, werden dieselben die Electroden in freiem Zustande bedecken und so das electromotorische Verhalten derselben beeinflussen.

Nachdem ich dieses Resultat festgestellt hatte, war ich gleichzeitig auf Grund zahlreicher Versuche mit den verschiedensten Elementen, die unter den verschiedensten Bedingungen untersucht wurden, zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Electroden ebensowohl bei der Entladung, wie bei Ladung je nach dem Zustande, in dem sich jede derselben gerade befindet, sehr verschiedenartige Veränderungen erleiden können, woraus dann natürlich auch die mannigfachsten Aenderungen der electromotorischen Kraft resultiren müssen. Um überhaupt zu einem klaren Urtheil über die Veränderungen der Electroden zu gelangen, habe ich einer Untersuchung der Herren Streintz und Aulinger¹⁾ einige Daten entnommen und in Verbindung mit meinen eigenen Untersuchungen zu weiteren Folgerungen benutzt, die wohl geeignet sein dürften, auf die Vorgänge sowohl bei der Ladung, als bei der Entladung von Secundärelementen einiges Licht zu werfen.

Streintz und Aulinger fanden die Potentialdifferenz von Zink und Blei, mittelst eines Edelmänn'schen Quadrant-electrometers gemessen, zu 0,45 Volt, wenn das Blei rein metallisch, dagegen zu 0,75 Volt, wenn es etwas oxydirt, und zu - 0,29 Volt, wenn es mit electrolytischem Wasserstoff bedeckt war. Ferner haben die genannten Herren die Potentialdifferenz von superoxydirtem Blei und Zink zu etwa 2,65 Volt ermittelt.

1) Streintz u. Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 178. 1886.

Aus diesen Daten folgt ohne weiteres, dass die Potentialdifferenz von Bleisuperoxyd und Blei etwa 2,2 Volt betragen muss, wenn das Blei sich in rein metallischem Zustande befindet; denn:

Ferner folgt aus obigen Zahlen, dass selbst eine schwache Oxydation des Bleies schon im Stande ist, die Potentialdifferenz bis auf 1,9 Volt zu erniedrigen, wie andererseits die Gegenwart von electrolytischem Wasserstoff die Potentialdifferenz bis auf 2,9 Volt zu steigern vermag. Für die Wirksamkeit der Secundärelemente ergibt sich daher ganz unzweifelhaft das Resultat, dass die Electroden nur so lange Bleisuperoxyd und reines Blei sein können, als die electromotorische Kraft etwa 2,2 Volt beträgt. Diese Grösse aber besitzt die electromotorische Kraft erfahrungsmässig nur einige Zeit nach der Unterbrechung des Ladungsstromes; hat das Element eine Zeit lang offen gestanden, oder ist auch nur kurze Zeit ein schwacher Entladungsstrom hindurchgegangen, so zeigt dasselbe nur noch eine electromotorische Kraft von ca. 2 Volt. Dies ist auf Grund der obigen Erörterungen dadurch zu erklären, dass die bei der Ladung metallisch gemachte negative Electrode allmählich eine schwache Oxydation erfährt. Während der bei der Entladung ausgeschiedene Wasserstoff zunächst genügend Sauerstoff vorfindet, um mit ihm Wasser zu bilden, sodass die positive Electrode in ihrem Verhalten nicht wesentlich verändert wird, sind die Verhältnisse an der negativen Electrode ganz andere; letztere wird durch den electrolytischen Sauerstoff allmählich schwach oxydirt; sie wird sich daher anders electromotorisch verhalten müssen, als in rein metallischem Zustande.

Aus den von Streintz und Aulinger angegebenen Zahlenwerthen ergibt sich als Potentialdifferenz für Bleisuperoxyd und Blei, welches an der Luft gelegen hat und daher mit einer schwachen Oxydschicht überzogen ist, der Werth von 1,9 Volt. Hierbei ist jedoch wohl zu berücksichtigen,

sichtigen, dass, wie sich von vorn herein erwarten lässt, die Dicke der Oxydschicht, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, die Potentialdifferenz beeinflussen muss.

Bei allen meinen Versuchen betrug die electromotorische Kraft zu Anfang der Entladung annähernd 2 Volt und sank mit der Entladungsdauer, also auch mit der zunehmenden Oxydation ganz langsam bis zu dem jähen Abfall der Klemmspannung, wie sich dies aus den Tabellen V und VI erkennen lässt. Beide Versuchsreihen zeigen auch, wie verschieden die Aenderung der electromotorischen Kraft bei verschiedenen Elementen sein kann; während bei dem einen Element die anfängliche electromotorische Kraft 2,005 Volt beträgt und der steile Abfall der Klemmspannung bereits erfolgt, wenn die electromotorische Kraft noch einen Werth von 1,95 Volt besitzt, beträgt die anfängliche electromotorische Kraft in dem anderen Falle nur 1,97, und die Klemmspannung beginnt erst ihren jähen Abfall bei 1,8 Volt. Diese Verhältnisse waren nicht einmal für ein und dasselbe Element constant, sondern änderten sich mit den jeweiligen Versuchsbedingungen und dem Zustande des Elementes.

Wenn man a priori erwägt, welche besonderen Umstände die Abnahme der electromotorischen Kraft so zu beeinflussen vermögen, so sind die beiden Fälle wohl zu unterscheiden, dass entweder die positive oder die negative Electrode den Abfall bedingt.

Wie die negative Electrode zu sehr oxydirt sein kann um in der früheren Weise electromotorisch zu wirken, ebenso kann auch der Fall eintreten, dass die positive Electrode so sehr desoxydirt ist, um ihrerseits den Abfall der Klemmspannung herbeizuführen. Da nun je nach den besonderen Umständen der eine oder der andere Fall für sich allein oder auch beide gleichzeitig eintreten können, so wird danach die Aenderung der electromotorischen Kraft immer eine andere sein; diese Erscheinungen werden daher so verwickelt, dass man zu einem genaueren Urtheil darüber nur gelangen kann, wenn man das besondere Verhalten einer jeden Electrode unter möglichst zu variirenden Versuchsbedingungen beobachtet, welche von mir selbst theilweise angestellten

Untersuchungen mich indessen hier zu weit führen würden. Die von Streintz und Aulinger in dieser Hinsicht angestellten Untersuchungen¹⁾ genügen leider schon deshalb nicht, weil bei ihnen offenbar nur die negative Electrode den Verfall bedingte, weshalb auch für die von den Genannten ausgesprochene Schlussfolgerung kein Anspruch auf allgemeine Gültigkeit erhoben werden kann. Es würde sich daraus einfach die praktische Forderung ergeben, dass man die wirksame Oberfläche der negativen Electrode im Vergleich zu der der positiven vergrössert; dies lässt sich aber in der That durch eine zweckmässige Formirung erreichen, ohne dass das Bleigewicht des Accumulators dadurch wesentlich erhöht wird.

In ähnlicher Weise verwickelt gestalten sich auch die Vorgänge bei der Ladung, bei welcher sich jedoch der Umstand als von besonderem Vortheil erweist, dass hier das Auftreten der freien Gase dauernd und mit den Augen deutlich wahrnehmbar ist. Bei der Entladung wird eben durch das Auftreten von freien Gasen der Strom selbst, die Ursache der Gasentwicklung, derartig geschwächt, dass die Gase niemals sichtbar werden können. Bei dieser Gelegenheit will ich wenigstens nicht unerwähnt lassen, dass bei den Entladungen mit verhältnissmässig hoher Stromstärke ganz deutliche Wallungen an den Electroden wahrnehmbar wurden, deren Grund wohl darin zu suchen ist, dass das bei der Entladung mit grosser Stromintensität in reichlichem Maasse entwickelte Wasser sich nicht sofort mit der Säure vermischt und so die Erscheinung der Schlieren zeigt.

Während die frei auftretenden Gase bei der Entladung die Klemmspannung bald auf ein Minimum herabdrücken müssen, sind die Verhältnisse bei der Ladung gerade die umgekehrten, indem hier die frei auftretenden Gase die Klemmspannung vergrössern. Der für die Entladung angewandten Schlussweise analog kann man auch bei der Ladung aus dem Verhalten der electromotorischen Kraft Rückschlüsse auf die Natur der Electroden machen, die dann noch durch

---

1) Streintz u. Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 178. 1886.

die an den einzelnen Electroden wahrnehmbare Gasentwicklung unterstützt werden.

Aus zahlreichen Versuchen folgt, dass die electromotorische Kraft fast unmittelbar nach Beginn der Ladung einen Werth von etwa 2 Volt zeigt. Wie aus den Tabellen VII und VIII ersichtlich, nimmt diese Grösse langsam zu bis 2,2 Volt, was nach den früheren Erörterungen ganz erklärlich ist, da nun die negative Electrode durch den nascirenden Wasserstoff allmählich immer mehr den metallischen Charakter wieder erhält. Besitzt die aus der Formel $K = E + J W$ berechnete Grösse E einen höheren Werth, so ist dies stets eine Folge von frei auftretenden Gasen; diese Grösse nimmt dann je nach der Stärke der Gasentwicklung bis zu einem Maximum zu, welches seinerseits selbst von dem Zustande der Electroden abhängt. Während dieses Maximum bei den Versuchen VII und VIII etwa bei 2,5 Volt eintrat, beobachtete ich bei anderen Versuchen auch grössere Werthe, und zwar bis hinauf zu 2,9 Volt, welche Grösse sich namentlich dann ergab, wenn beide Platten sich noch in verhältnissmässig natürlichem Zustande befanden; überhaupt scheint mir dies Maximum um so grösser zu sein, je weniger gut die Electroden formirt sind. Um sich über die Vorgänge bei der Ladung ein zutreffendes Urtheil zu bilden, wäre es ebenfalls erforderlich, das electromotorische Verhalten der einzelnen Electroden zu untersuchen. Da jedoch aus allen meinen Versuchen das Resultat unzweifelhaft hervorgeht, dass die frei auftretenden Gase für die Entladungsarbeit des Secundärelementes fast völlig verloren¹⁾ sind, so würde eine solche Untersuchung kein genügendes Interesse bieten.

Wie auch aus den Tabellen VII und VIII hervorgeht, verschwindet die durch die freien Gase verursachte Zunahme der electromotorischen Kraft mit der Unterbrechung des primären Stromkreises fast vollständig, indem die Potentialdifferenz alsbald den Werth von etwa 2,2 Volt erreicht, ein Beweis, dass die Electroden nur Bleisuperoxyd und rein metallisches Blei sein können. Dass diese Grösse manchmal

1) Vgl. Streintz u. Aulinger, l. c. p. 183.

unmittelbar nach dem Oeffnen des Ladungsstromes einen höheren Werth zeigt, rührt jedenfalls daher, dass die letzten Spuren der freien Gase erst allmählich wieder gebunden werden. Die electromotorische Kraft sinkt aber auch dann bis auf etwa 2 Volt herab, wenn das Element einige Zeit offen steht, hierfür ist nach meiner Ansicht ein einfacher Erklärungsgrund darin zu finden, dass die bei der Ladung durch den electrolytischen Wasserstoff rein metallisch gemachte negative Electrode durch die Schwefelsäure schwach oxydirt werden muss.

Ueber den Nutzeffect von Secundärelementen. — Der grösste Vorzug der Secundärbatterien gegenüber den anderen galvanischen Batterien besteht bekanntermassen darin, dass dieselben im Zustande der Erschöpfung immer wieder neu geladen und so mit verhältnissmässig geringem Aufwande wieder in den Zustand ihrer früheren Wirksamkeit versetzt werden können. Dazu ist nur nöthig, einen primären Strom durch das Element hindurchzuschicken, der einer beliebigen Kraftquelle entnommen werden kann. Um den „Nutzeffect“ oder „das electriche Güteverhältniss“ eines Secundärelementes zu ermitteln, hat man einfach das Verhältniss¹⁾ der bei der Entladung erhaltenen nutzbaren Arbeit zu der bei der Ladung aufgewendeten Gesamtarbeit aufzustellen. Die bei der Entladung erhaltene nutzbare Arbeit lässt sich ausdrücken durch:

$$\int_0^t i \cdot k \cdot dt,$$

und die bei der Ladung aufgewendete Totalarbeit ist:

$$\int_0^T J \cdot K \cdot dT; \quad \text{es ist also: } \gamma = \frac{\int_0^t i \cdot k \cdot dt}{\int_0^T J \cdot K \cdot dT}$$

das electriche Güteverhältniss. Falls nun ebensowohl bei der Ladung, als bei der Entladung keine Verluste vorkämen,

1) Vgl. Hallwachs, Inauguraldissertation. p. 18; Wied. Ann. 22. p. 84. 1884. Ferner Aron, Electrotechn. Zeitschr. 4. p. 342. 1883.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXI. 27

so würde genau eine der bei der Entladung erhaltenen Arbeit gleiche Arbeitsmenge genügen, um die Elemente auf den status quo ante zu versetzen; es würde dies einen Nutzeffect von 100 Proc. ergeben.

Bei der Entladung kann aber schon deshalb nicht alle bei der Ladung aufgewendete Arbeit wieder nutzbar gemacht werden, weil der innere Widerstand bei der Ladung den Spannungsverlust von $J.W$ und bei der Entladung einen solchen von $i.w$ Volt veranlasst. Es wird daher die Klemmspannung beim Laden diejenige beim Entladen etwas übertreffen. Für die praktische Ausführung von Secundärbatterien ergibt sich daher ganz naturgemäss die Forderung, den inneren Widerstand möglichst klein zu machen.

Ganz bedeutende Verluste treten ein, wenn die electrolytischen Gase in freiem Zustande an den Electroden auftreten. Dies kann einerseits dadurch verursacht werden, dass die Stromstärke im Verhältniss zur wirksamen Oberfläche der Electroden zu gross ist, woraus sich die praktische Forderung ergibt, die „Stromdichte“ unterhalb einer gewissen Grenze zu halten, welche übrigens bei den verschiedenen Elementen ganz verschieden sein kann. Andererseits können aber die freien Gase auch bei Beobachtung der richtigen Stromdichte auftreten, wenn nämlich die Ladung nicht rechtzeitig unterbrochen wird, da dann die Electroden so weit oxydirt, resp. reducirt sind, dass sie die entwickelten Gase nicht mehr völlig zu binden vermögen. Sobald aber die entwickelten Ionen bei der Ladung nicht mehr in statu nascendi sofort wieder gebunden werden, sondern frei entweichen, sind sie nicht nur für die Entladungsarbeit verloren, sondern sie bewirken, was noch weit schlimmer ist, eine Zunahme der Klemmspannung, welche aber sofort mit der Unterbrechung des primären Stromkreises verschwindet und daher nur einen nutzlosen besonderen Aufwand an Energie erfordert; wie von vorn herein zu erwarten war und zudem noch aus den Tabellen VII und VIII ersichtlich ist, sinkt die Stromintensität der Zunahme der Klemmspannung entsprechend, da sich ja die electromotorische Kraft der Secundärbatterie von derjenigen der primären Stromquelle subtrahirt.

Es ist daher im Interesse eines guten Nutzeffectes unbedingt geboten, bei der Ladung gehörige Rücksicht darauf zu nehmen, dass keine freien Gase an den Electroden auftreten können. Bei verschiedenen Elementen, deren negative Electrode mit 20-procentiger Salpetersäure behandelt war, gelang es mir, bei Einhaltung der richtigen Stromdichte dem Element eine grössere Ladung so zu ertheilen, dass die Klemmspannung beim Laden diejenige beim Entladen nur um wenig mehr als $J.W + i.w$ übertraf, ein Resultat, welches auf Grund obiger Erwägungen über den Einfluss der Oxydationsschicht nicht mehr überraschen kann.

Auch bei der Entladung hat die Stromdichte einen grossen Einfluss auf das electrische Güteverhältniss, da nach den früheren Erörterungen die Electroden um so mehr ausgenutzt werden, je länger sie die electrolytischen Gase zu binden vermögen. Ferner treten bei den Secundärbatterien bedeutende Verluste dadurch ein, dass, wie Gladstone und Tribe¹⁾ zeigten, locale Ströme zwischen dem Bleisuperoxyd und dem Blei der Anode auftreten, die nicht nur, während das Element nach der Ladung offen steht, sondern sogar während der Ladung und Entladung selbst Verluste verursachen können. Diese „Localaction“, vielleicht noch in Verbindung mit einer directen Einwirkung der Schwefelsäure auf die Electroden, vermag ein Element mit der Zeit unwirksam zu machen, auch ohne dass ein Entladungsstrom hindurchgegangen ist.

Daraus geht auch ohne weiteres hervor, dass der Nutzeffect um so höher sein wird, je kleiner die zwischen der Ladung und Entladung liegende Zeitdauer ist.

Während alle anderen Verluste bei Berücksichtigung obiger Ausführungen in ziemlich befriedigendem Maasse vermieden werden können, handelt es sich bei der Localaction um einen Verlust, der in der Natur der Electroden selbst begründet ist, und der daher, wenn dies überhaupt möglich, nur durch eine geeignete Herstellung der Electroden selbst zu verhüten sein wird.

1) Gladstone u. Tribe, The Chemistry of the secondary batteries of Planté and Faure.

Dass alle Verluste auf ein Minimum reducirt werden können, geht daraus hervor, dass sich bei einigen, ohne irgend welche sichtbare Gasentwicklung geladenen Elementen ein Nutzeffect von 87 bis 92 Proc. ergab.

Wenn man hierbei berücksichtigt, dass die von mir untersuchten Elemente nur eine geringe Oberfläche und daher einen sehr hohen inneren Widerstand hatten, so sieht man, dass es möglich sein wird, einen Nutzeffect von etwa 95 Proc. zu erzielen. Freilich ist hierbei wohl zu erwägen, dass die Entladung fast immer unmittelbar auf die Ladung folgte, weshalb die Verluste durch Localaction überhaupt nur sehr gering waren, und dass ausserdem die Ladung sowohl als die Entladung mit der grössten Sorgfalt geschah.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch einige Bemerkungen darüber, inwiefern die galvanische Polarisation für die Wirksamkeit der Secundärbatterien in Frage kommt. Während verschiedene Autoren diese Frage einfach unberührt lassen, sagt v. Reichenbach in der Schlussbemerkung zu seiner Uebersetzung der oben citirten Schrift von Gladstone und Tribe, dass die sogenannte galvanische Polarisation für die Wirksamkeit des Secundärelementes fast gar keine Bedeutung habe. Dem gegenüber sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass man bei der Entscheidung obiger Frage die folgenden zwei Arten¹⁾ von Polarisation zu unterscheiden hat:

1) Die durch die electrolysirende Wirkung des Stromes ausgeschiedenen Stoffe wirken selbst electromotorisch, und

2) die Electroden werden durch die an ihnen ausgeschiedenen Ionen secundär so verändert, dass sie anders electromotorisch wirken, als vorher.

Der erste Fall ist im wesentlichen der Vorgang beim Wasserzersetzungsgesetz mit Platinelectroden, wo die Ionen Wasserstoff und Sauerstoff selbst electromotorisch wirken; dagegen kommt die zweite Art bei den Secundärelementen so lange in Betracht, als die Gase im Moment ihrer Ent-

1) Vgl. G. Wiedemann, 2. § 707. p. 639.

stehung wieder gebunden werden; sobald dies aber nicht mehr der Fall ist, tritt die erste Art der Polarisation hinzu.

In den meisten bisher betrachteten Fällen, so z. B. unzweifelhaft bei den Versuchen von Streintz und Aulinger, sind beide Arten von Polarisation eingetreten. Aus meinen Versuchen geht aber zweifellos das Resultat hervor, dass für den Nutzeffect nur die zweite Art von Polarisation Bedeutung hat, während die Polarisation durch freie Gase nur Arbeitsverluste herbeiführt und daher möglichst ganz vermieden werden muss.

Sofern man also die Bezeichnung „Polarisation“ nicht auf den Fall beschränken will, wo die freien Gase selbst electromotorisch wirken, sondern wenn die Gültigkeit derselben sich auch auf den Fall erstreckt, wo die Electroden durch die nascirenden Gase in ihrem electromotorischen Verhalten secundär verändert werden, kann man den Secundärelementen mit vollem Rechte den Namen „Polarisationselemente“ beilegen.

Hrn. Prof. Dr. W. Kohlrausch sage ich sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit als auch für die Liberalität, mit der er mir die für die Versuche erforderlichen Apparate und Materialien zur Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank.

Electrotechnisches Institut d. Kgl. Techn. Hochschule zu Hannover, Januar 1887.

VI. *Ueber sehr schnelle electrische Schwingungen;* *von H. Hertz.*

(Hierzu Taf. III Fig. 28—29.)

Die electrischen Oscillationen geöffneter Inductionsapparate haben eine Schwingungsdauer, welche nach Zehntausendtheilen der Secunde gemessen werden kann.¹⁾ Etwa hundertmal schneller erfolgen die Schwingungen oscillirender Flaschenentladungen, wie sie Feddersen beobachtete.

1) Für die Litteratur siehe Colley, Wied. Ann. **26**, p. 432. 1885.