Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,
herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen

und

Prof. Dr. W. Borchers-Aachen

als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil

als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 15.

5. Februar 1898.

IV. Jahrgang.

Die „Zeitschrift für Elektrochemie“ erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8177), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein. Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freixemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäußert werden.

ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER ELEKTROMOTORISCHEN KRAFT UND DES NUTZEFFEKTES DES BLEIAKKUMULATORS VON DER SÄURE- KONZENTRATION.

Von F. Doležalek.

(Aus dem Institut für Elektrochemie an der Universität Göttingen.)

er sich in einem Bleiakкумуляtor abspielende chemische Prozess ist bekanntlich gegeben durch die Reaktionsgleichung

Für die Entladung von links nach rechts, für die Ladung von rechts nach links gelesen.

Von den neueren Theorien des Akkumulators wird nun teilweise angenommen, dass die obiger Reaktion entsprechende Änderung der freien Energie vollkommen zur Stromlieferung ausgenützt wird, der Akkumulator also ein reversibles Element darstellt (Theorie von Liebenow). Grossenteils liegt jedoch den Theorien die Voraussetzung zu Grunde, dass die in obiger Gleichung enthaltenen Stoffe erst durch einen mit Verlust von freier Energie verbundenen sekundären Zerfall von elektrolytisch gebildeten Stoffen entstehen (Theorien von Elbs*) und Darrieus), wonach der Akkumulator in energetischer Beziehung als irreversibel anzusehen wäre. Um zwischen diesen beiden Klassen von Theorien

endgültig zu entscheiden, wird es zweckmässig sein, zunächst das festzustellen, was uns eine hypothesenfreie Anwendung der Thermodynamik auf die Vorgänge im Bleiakкумуляtor zu lehren vermag.

Der erste Schritt in dieser Richtung ist bereits vor mehreren Jahren von Streintz gethan, indem dieser Forscher zeigte, dass sich die elektromotorische Kraft des Bleiakкумуляtors aus der Wärmetönung obiger Reaktion zu einem mit der Erfahrung gut übereinstimmenden Wert berechnen lässt. Ist durch diese Untersuchungen von Streintz auch die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der stromliefernde Prozess ein von obiger Gleichung abweichender ist, sehr gering geworden, so kann man dieselben doch nicht als zwingenden Beweis betrachten, da ein anders verlaufender Prozess sehr wohl mit einer ähnlichen Wärmetönung verbunden sein könnte. Man muss vielmehr zeigen, dass sich das gesamte Verhalten des Bleiakкумуляtors mit der Reaktionsgleichung in Einklang befindet. In folgenden Zeilen habe ich versucht, diesen Beweis für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und des Nutzeffektes von der Säurekonzentration durchzuführen.

*) Vergl. eine Bemerkung von W. Nernst zur Theorie von Elbs; Zeitschr. f. Elektrochemie 1896, III, p. 78.

1. Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Säurekonzentration.

Ausgedehnte Messungen, die von Heim, Streintz u. A. ausgeführt sind, haben bewiesen, dass die elektromotorische Kraft des Akkumulators mit der Konzentration der Schwefelsäure stark ansteigt. Es fragt sich, ob sich dieses Verhalten in quantitativer Übereinstimmung mit obiger Reaktionsgleichung befindet. Um dies zu entscheiden, wollen wir uns zwei Akkumulatoren, welche mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration gefüllt sind, mit ihren elektromotorischen Kräften gegeneinander geschaltet denken. Und zwar möge Akkumulator I mit konzentrierterer Säure gefüllt sein als Akkumulator II. Da nun die elektromotorische Kraft von I höher ist als von II, so können wir diesem System einen Strom entnehmen, welcher getrieben wird durch die Differenz der elektromotorischen Kräfte, und mittels dieses Stromes äussere Arbeit verrichten. Hierbei wird Akkumulator I entladen, Akkumulator II dagegen mit der gleichen Strommenge geladen. Der Verbrauch der festen Stoffe PbO_2 , Pb und $PbSO_4$ in der einen Zelle wird folglich durch die Bildung der gleichen Menge derselben Stoffe in der anderen Zelle vollkommen gedeckt und es bleibt als stromliefernder Prozess in unserem System von zwei gegeneinander geschalteten Akkumulatoren nur die Überführung von $2 H_2SO_4$ aus der konzentrierteren Lösung in I in die verdünntere in II, und der Transport von $2 H_2O$ aus der verdünnteren Lösung in II in die konzentriertere in I. Der Überführung von 1 g-Mol. H_2SO_4 entspricht bekanntlich eine Strommenge von 96 540 Coulomb, die von unserem System hierbei geleistete Arbeit ist daher

$$A = \mathcal{A}E \cdot 96\,540 \text{ Voltcoulomb,}$$

wenn wir mit $\mathcal{A}E$ die Differenz der elektromotorischen Kräfte von I und II bezeichnen.

Die Berechnung von A können wir noch auf zwei anderen voneinander unabhängigen Wegen ausführen, einmal durch Benutzung der Wärmetönung und des Temperaturkoeffizienten von $\mathcal{A}E$, zweitens aus den Wasserdampfspannungen der Schwefelsäurelösungen, indem wir uns die Überführung durch isotherme Destillation herbeigeführt denken und die berühmten Rechnungen, welche Helmholtz für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Calomelelementes von der Konzentration seiner Lösungen entwickelt hat, auf den Akkumulator in Anwendung bringen. Bei der

Wichtigkeit, welche diese Berechnungen für die Akkumulatortheorie besitzen, wird es sich empfehlen beide Wege zu verfolgen.

Die Verdünnungswärme der Schwefelsäure ist von Thomsen gemessen worden, aus der von ihm gegebenen empirischen Formel folgt, dass die Wärmeentwicklung beim Vermischen von a g-Mol. H_2SO_4 mit b g-Mol. H_2O gegeben ist durch:

$$W = \frac{a \cdot b}{b + 1,798 a} 17\,860 \text{ cal.}$$

Die bei dem Schwefelsäuretransport von Akkumulator I nach Akkumulator II entwickelte Wärme ist offenbar gegeben durch die Differenz der Beimischungswärmen von 1 g-Mol. H_2SO_4 zu Schwefelsäure in II weniger derjenigen zu Schwefelsäure in I, und die bei dem Wassertransport von II nach I frei werdende Wärme durch die Differenz der Beimischungswärme von 1 g-Mol. H_2O zu I weniger derjenigen zu II. Die Beimischungswärme von 1 H_2SO_4 bzw. von 1 H_2O zu einer grossen Menge einer Schwefelsäuremischung von a g-Mol. H_2SO_4 und b g-Mol. H_2O ist nun gegeben durch die partiellen Differentialquotienten von W nach a bzw. nach b . Bezeichnen wir erstere Wärmemenge mit Q , die zweite mit Q' , so ist:

$$Q = \frac{\partial W}{\partial a} = \frac{17\,860 b^2}{(b + 1,798 a)^2} \text{ cal.}$$

$$Q' = \frac{\partial W}{\partial b} = \frac{1,798 a^2}{(b + 1,798 a)^2} 17\,860 \text{ cal.}$$

Die dem stromliefernden Prozess in unserem System von zwei gegeneinander geschalteten Akkumulatoren entsprechende Wärmetönung U ist also:

$$U = Q_{II} - Q_I + Q'_I - Q'_{II}.$$

Nun besteht nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie in Helmholtz'scher Form, zwischen der Änderung der freien Energie A , ihrem Temperaturkoeffizienten $\frac{\partial A}{\partial T}$ und der Wärmetönung U eines Prozesses bekanntlich die Beziehung:

$$A = U + T \frac{\partial A}{\partial T},$$

in welcher T die absolute Temperatur bedeutet, bei welcher der Prozess verläuft. Beachtet man, dass

$$A = \mathcal{A}E \cdot 96\,540 \text{ Voltcoulomb}$$

und 1 Voltcoulomb äquivalent 0,239 g-cal. ist, so wird

$$\mathcal{A}E = \frac{U}{23\,073} + T \frac{\partial \mathcal{A}E}{\partial T} \quad \dots \quad 2)$$

Da der Temperaturkoeffizient des Akkumulators mit seiner Abhängigkeit von der Säurekonzentration durch

Streintz*) gemessen ist, so haben wir alle Daten zur Berechnung von ΔE .

Wie erwähnt, können wir die Berechnung von ΔE noch auf einem zweiten von obigem unabhängigen Wege durchführen. Die Arbeit, welche die Überführung von 1 H_2SO_4 von I nach II in maximo zu leisten vermag, ist gegeben durch die Differenz der Beimischungsarbeit von 1 H_2SO_4 zu II und derjenigen zu I. Zur Berechnung der Beimischungsarbeit denken wir uns die Beimischung in der Art ausgeführt, dass wir zu 1 g-Mol. Schwefelsäure zunächst aus dem Akkumulator so viel Wasser isotherm hinüber destillieren, dass die Säure auf gleiche Konzentration mit der Akkumulatorsäure gebracht ist, die so verdünnte Säure können wir dann ohne Arbeits-Aufwand oder -Gewinn dem Akkumulator beimengen. Sind in der Akkumulatorsäure auf 1 g-Mol. Schwefelsäure $n = 18 \frac{b}{a}$ g Wasser enthalten, so ist die Beimischungsarbeit gegeben durch die Destillationsarbeit von n g Wasser aus dem Akkumulator zu 1 g-Mol. Schwefelsäure. Bezeichnen wir die konstante Wasserdampfspannung der Akkumulatorsäure mit p_1 bzw. p_2 , den variablen Druck über den g-Mol. Säure mit p , so ist die Destillationsarbeit pro g Wasser bekanntlich

$$\frac{RT}{18} \ln \frac{p_1}{p},$$

worin R die auf ein g-Mol. bezogene Gaskonstante bedeutet. Bei Destillation von n_1 g Wasser gewinnen wir daher eine Arbeit von

$$A_I = \frac{RT}{18} \int_0^{n_1} \ln \frac{p_1}{p} dn.$$

Die mit dem Transport von 1 H_2SO_4 von I nach II verbundene Arbeitsleistung ist daher

$$\begin{aligned} A_{II} - A_I &= \frac{RT}{18} \int_0^{n_2} \ln \frac{p_2}{p} dn - \frac{RT}{18} \int_0^{n_1} \ln \frac{p_1}{p} dn \\ &= \frac{RT}{18} \left(n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p dn \right). \end{aligned}$$

Die mit der Wasserüberführung verbundene Arbeitsleistung ist gleich der Destillationsarbeit von 1 g-Mol. Wasser von II nach I, also gleich:

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Drücken wir die Gaskonstante R in elektrischem Energiemass aus, setzen wir also

$$\frac{R}{96540 \text{ Coulomb}} = 0,860 \cdot 10^{-4} \text{ Volt},$$

so haben wir zur Berechnung von ΔE die Gleichung

$$\Delta E = \frac{0,860 \cdot 10^{-4}}{18} T \left(n_2 \ln p_2 + 18 \ln \frac{p_2}{p_1} - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p dn \right)$$

oder bei Verwendung Brigg'scher Logarithmen

$$\Delta E = 0,1100 \cdot 10^{-4} T \left(n_2 \log p_2 + 18 \log \frac{p_2}{p_1} - n_1 \log p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \log p dn \right) \dots \dots \dots 3)$$

Da wir nun dank der Bemühungen von Dieterici*) in dem Besitz äusserst exakter Dampfspannungsmessungen von Schwefelsäurelösungen sind, so haben wir auch auf diesem zweiten Wege alle Daten zur Berechnung von ΔE .

Um die Formeln 2 und 3 mit der Erfahrung zu vergleichen, habe ich eine aus zwei formierten rechteckigen Bleiplatten bestehende Plantéezelle in schmelzendes Eis gesetzt, mit verschiedenen Schwefelsäurelösungen gefüllt und mit einem Präzisionsvoltmeter die zugehörigen elektromotorischen Kräfte gemessen. Die Zelle wurde vor jeder Messung stark überladen und hierauf mit angeschaltetem Voltmeter solange stehen gelassen, bis die Gas-polarisation verschwunden war und das Instrument seine Einstellung nicht mehr veränderte, was bei der dünnen aktiven Schicht schon nach etwa einer halben Stunde eintrat. Die Resultate enthält folgende Tabelle. Die Werte der Wasserdampfspannungen p sind aus den ebenfalls bei 0°C. vorgenommenen Messungen von Dieterici interpoliert.

Nr.	Elektromotorische Kraft E	Säuredichte	% H_2SO_4	n	Dampfdruck p mm Hg
I	2,29	1,496	58,37	69,88	0,796
II	2,18	1,415	50,73	95,16	1,438
III	2,05	1,279	35,82	175,58	2,900
IV	1,94	1,140	19,07	415,8	4,150
V	1,82	1,028	3,91	2408,4	4,574

Die Differenzen der elektromotorischen Kräfte habe ich nach Formel 2 und 3 berechnet und in folgender Tabelle neben die gemessenen gestellt.

Wie die Zahlen beweisen, ist die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung vorzüglich, sie würde vielleicht noch besser werden, wenn der

*) F. Streintz, Wied. Ann. Bd. 46, S. 459.

*) Dieterici, Wied. Ann. 1893, Bd. 50, S. 61.

Nr.	ΔE				
	berechnet		gemessen		
	aus U	aus p	Verfasser	Heim	Streintz
I—V	0,40	0,45	0,47	—	—
I—IV	0,29	0,34	0,35	—	—
II—IV	0,22	0,25	0,24	—	—
II—V	0,32	0,37	0,36	—	—
III—V	0,22	0,22	0,23	—	0,23
III—IV	0,11	0,12	0,11	0,12	0,13
II—III	0,11	0,13	0,13	—	0,15
I—II	0,08	0,08	0,11	—	—
IV—V	0,11	0,10	0,12	—	0,11

Änderung von p und U durch das gelöste Bleisulfat Rechnung getragen wäre. Die aus U berechneten Werte sind natürlich ungenauer, da sie aus einer, sich nur unvollkommen der Wirklichkeit anschmiegenden Formel abgeleitet sind. Der Wert des Gliedes $T \frac{\partial \Delta E}{\partial T}$ in Formel 2 ist den Messungen der Temperaturkoeffizienten von Streintz*) entnommen, was mit genügender Genauigkeit geschehen konnte, da der Wert dieses Gliedes in maximo nur 0,02 Volt betrug. Um Formel 2 und 3 auch an einem technischen Akkumulator vor grösserer Kapazität zu prüfen, habe ich den an Tudor-Akkumulatoren vorgenommenen Messungen von Heim**) und Streintz*), soweit es die Angaben über Temperaturkoeffizient etc. zulassen, die gleichen Differenzen entnommen und in die Tabelle eingefügt. Wie die Zahlen beweisen, gelten Formel 2 und 3 auch für die in der Technik gebräuchlichen Formen des Akkumulators.

Die Thatsache, dass die obigen auf zwei von einander unabhängigen Wegen durchgeführten Rechnungen in so guter Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen, beweist mit dem erwähnten Resultat der thermochemischen Untersuchung von Streintz auf das Bestimmteste, dass der stromliefernde Prozess im Akkumulator nur der durch Gleichung 1 dargestellte und kein anderer sein kann. Reversibel entstehende und vergehende Zwischenprodukte sind natürlich nicht ausgeschlossen. Die Bildung bzw. Zersetzung von PbO_2 , Pb und $PbSO_4$ kann daher nur ein primärer und nicht ein mit Verlust von freier Energie verbundener sekundärer Vorgang sein, wie es die Theorien von Elbs und Darrieus durch die Annahme primärer Bil-

dung und sekundären Zerfalles von Bleidisulfat bzw. von Überschwefelsäure fordern. Von den bestehenden Theorien des Bleiakkumulators ist daher nur die Theorie der Superoxyd-Ionen von Liebenow mit der Thermodynamik im Einklang und kann daher allein aufrecht erhalten werden.

2) Abhängigkeit des Nutzeffektes von der Säurekonzentration.

Bekanntlich ist die elektromotorische Kraft des Akkumulators bei der Ladung um einige Zehntel Volt höher als bei der Entladung, wodurch ein erheblicher Energieverlust verursacht wird. Diese Thatsache scheint auf den ersten Blick mit unserer Reaktionsgleichung und den obigen Rechnungen in Widerspruch zu stehen, sie ist wohl die Hauptursache gewesen, dass man den Prozess im Akkumulator als einen teilweise irreversibeln darzustellen suchte. Diese Schwierigkeit schwindet jedoch leicht, wenn man nicht nur den chemischen Prozess, sondern auch die mechanische Konstruktion der Elektrodenplatten in Betracht zieht. An beiden Polen ist die wirksame Substanz als poröse, schwammige Masse zugegen. Die bei der Ladung an beiden Elektroden frei werdende Schwefelsäure kann daher nur langsam nach aussen treten, sodass die Konzentration der Säure in der Elektrodensubstanz ansteigen muss. Bekanntlich sieht man ja auch bei der Ladung Schlieren von dichter Säure an den Elektrodenplatten herabfließen. Der Akkumulator muss sich folglich bei der Ladung so verhalten, als ob er mit Säure von höherer Konzentration gefüllt wäre. Bei der Entladung dagegen muss sich derselbe verhalten wie ein Akkumulator mit verdünnter Säure, da die poröse Beschaffenheit der aktiven Masse den Ersatz der verbrauchten Säure und das Heraustreten des gebildeten Wassers verzögern muss. Da durch die obigen Messungen und Rechnungen bewiesen ist, dass die elektromotorische Kraft des Akkumulators mit der Konzentration der Schwefelsäure erheblich ansteigt, so wird es begreiflich, wenn die Ladespannung um einige Zehntel Volt höher liegt, als die Entladespannung. Der Energienutzeffekt des Akkumulators beträgt nun durchschnittlich nur 75—85%, obgleich man bei der Entladung 94—97% der bei der Ladung aufgewandten Strommenge zurückerhält; der Energieverlust ist daher grösstenteils durch den Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung, also durch die Konzentrationsdifferenz der Säure in den Platten

*) F. Streintz, Wied. Ann. 1892, Bd. 46, S. 454.

**) C. Heim, Elektrotechn. Ztschr. 1889, Bd. 10, S. 88.

bedingt. Von welchen Umständen wird nun die Grösse dieses Energieverlustes abhängen? Um diese Frage zu entscheiden, müssen wir zunächst erörtern, wodurch der Konzentrationsausgleich herbeigeführt wird. Bisher hat man angenommen, dass letzterer durch Diffusion geschehe, ohne sich darüber Rechenschaft zu geben, wie es möglich ist, dass eine Hydrodiffusion in engen Kanälen, die nicht durch Konvektion unterstützt wird, mit einer so kräftigen Elektrolyse, wie sie im Akkumulator stattfindet, Schritt zu halten vermag. Die obigen Rechnungen beweisen nun aber, dass sich an der Berührungsstelle zweier Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration erhebliche Potentialdifferenzen ausbilden. Da nun die aktive Masse beider Elektroden eine in Bezug auf Schwefelsäure reversible Elektrode darstellt und Bleischwamm und Bleisuperoxyd metallisch leitende Körper sind, so können diese Kräfte polarisationsfrei in die Platten eintreten. Es müssen mithin in den Plattenporen kräftige Konzentrationsströme verlaufen und diese elektrischen Strömungen sind es, welche vorzugsweise den Säuretransport in und aus den Platten bewerkstelligen. Der Säuretransport innerhalb der aktiven Schicht erfolgt daher in der Art, dass bei Stromschluss die Säurekonzentration in den Elektrodenplatten solange steigt bzw. sinkt, bis die elektromotorische Kraft der lokalen Konzentrationsströme so gross geworden ist, dass letztere in der Zeiteinheit ebensoviele Säure in die Plattenporen hinein bzw. aus diesen heraus schaffen, als durch den Akkumulatorstrom in derselben Zeit verbraucht bzw. gebildet wird. Einer jeden Ladungs- und Entladungs-Geschwindigkeit wird ein bestimmtes Konzentrationsgefälle und daher auch ein besonderer Wert der elektromotorischen Kraft entsprechen, wie es die Erfahrung längst gelehrt hat. Ist die Annahme richtig, dass der Energieverlust im Akkumulator grossenteils durch das Auftreten von Konzentrationsströmen in den Platten verursacht ist, so muss sich aus dieser auch der Einfluss der verschiedensten Bedingungen, wie Säurekonzentration, Temperatur, Lade- und Entladestromstärke etc. auf den Energieverlust quantitativ ermitteln lassen.

Der Arbeitsbetrag, welcher zur Erzeugung und Erhaltung einer Konzentrationsdifferenz aufgebraucht wird, muss gleich der Arbeit sein, welche man bei dem Konzentrationsausgleich in maximo zu gewinnen vermag, da der Vorgang der Konzentrationsänderung isotherm und reversibel leitbar ist. Der Energieverlust im Akkumulator ist daher gleich der Arbeit

zu setzen, welche die lokalen Konzentrationsströme bei ihrem Verlauf leisten, d. h. gleich der durch diese erzeugten Wärmemenge. Es ist daher der Energieverlust

$$\varepsilon = i^2 w t \text{ Voltcoulomb,}$$

wenn wir mit i die Summe der Stromstärken, mit w die Summe der Widerstände und mit t die Zeit in Sekunden aller in den Platten verlaufenden Konzentrationsströme bezeichnen. Der Widerstand w setzt sich zusammen aus dem Widerstand der Platten-substanz und demjenigen der in den Poren enthaltenen Säure. Da nun ersterer gegen letzteren verschwindend klein ist, so können wir setzen

$$w = \frac{\gamma}{k},$$

wenn γ die Widerstandskapazität der Plattenporen und k die mittlere Leitfähigkeit der Säure in der Elektrodensubstanz bezeichnet. Es wird also:

$$\varepsilon = \frac{\gamma i^2 t}{k} \text{ Voltcoulomb.}$$

Nun ist bei konstanter Stärke des Akkumulatorstromes auch die elektromotorische Kraft des Akkumulators konstant, es muss daher auch das Konzentrationsgefälle in den Platten einen konstanten Wert besitzen, d. h. es wird durch die lokalen Konzentrationsströme die Säure ebenso schnell ersetzt bzw. fortgeschafft, wie sie durch den Akkumulatorstrom verbraucht bzw. gebildet wird. Da nun die Ausgleichsgeschwindigkeit des Konzentrationsgefälles proportional i , die Bildungsgeschwindigkeit aber proportional der Stärke des Akkumulatorstromes J ist und für einen stationären Zustand erstere gleich der letzteren sein muss, so folgt, dass i^2 proportional J^2 ist. Ist C der Proportionalitätsfaktor, so wird der Energieverlust

$$\varepsilon = C \frac{\gamma}{k} J^2 t \text{ Voltcoulomb.}$$

Diese Formel stellt die Abhängigkeit des Energieverlustes von dem mechanischen Bau der Platten (durch γ), von der Leitfähigkeit der Plattensäure, von der Stromstärke und der Zeit dar.

Da nun die Säure in den Platten bei der Ladung konzentrierter, bei der Entladung verdünnter ist als aussen, so würde bei der Ladung ε ein Minimum (k ein Maximum) erreichen bei Verwendung von Akkumulatorsäure, welche verdünnter ist als diejenige von maximaler Leitfähigkeit; bei der Entladung dagegen bei Verwendung von Säure, die konzentrierter ist als letztere.

Bei gleicher Lade- und Entladestromstärke wird daher der Akkumulator mit maximalem Nutzeffekt

arbeiten, wenn er mit Säure von maximaler Leitfähigkeit, d. h. mit Säure von 30,4 % H_2SO_4 und der Dichte 1,224 gefüllt ist. Thatsächlich haben die neuesten Untersuchungen von Earle*) bei einem Akkumulator von 0,6 cm dicken Platten ein ausgeprägtes Maximum bei einer Säure von 30,8 % H_2SO_4 (Dichte 1,23) ergeben, bei einem Akkumulator von 1 cm dicken Platten war das Maximum abgeflacht und lag zwischen 29,2 und 39,5 % H_2SO_4 (Dichte 1,20 und 1,30). Diese Messungen bestätigen also unsere Formel für den Energieverlust auf das vortrefflichste.

In seiner bekannten Akkumulatorenuntersuchung (I. c.) hat dagegen Heim das Maximum des Nutzeffektes schon bei einer Säure von 22 % H_2SO_4 , gemessen im geladenen Zustand, gefunden, doch ist diese Verschiebung des Maximums nach der geringeren Konzentration leicht durch den Umstand zu erklären, dass Heim die Entladungen erst 10 bis 12 Stunden nach beendeter Ladung vornahm. Bei einer Säure von über 20 % H_2SO_4 nimmt aber nach den Beobachtungen von Heim der Entladungsbetrag mit der Zeit zwischen Ende der Ladung und Anfang der Entladung merklich ab, wahrscheinlich durch Bildung von weissem Sulfat. Gleich einfach findet auch das rasche Abfallen des Nutzeffektes mit der Temperatur oder durch Zusatz schlechtleitender Stoffe zur Säure, wie gelatinöser Kieselsäure u. dgl. durch die Abnahme der Leitfähigkeit k seine Erklärung.

In obiger Formel für ϵ ist k noch eine unbekannte Funktion von J . Diese liesse sich zwar experimentell ermitteln, doch hat eine Aufstellung einer derartigen Formel vorläufig keinen Wert, da es noch an hinreichend exakten Messungen der Abhängigkeit des Nutzeffektes von der Stromstärke fehlt, um eine solche Formel auf ihre Richtigkeit prüfen zu können.

Bei gleicher Lade- und Entladestromstärke wird jedoch der Mittelwert k in roher Annäherung als von J unabhängig angesehen werden können, da die Säurekonzentration in den Elektroden bei der Ladung um nahe ebensoviel über derjenigen der Akkumulatorsäure liegt, als sie bei der Entladung darunter liegt.

Setzt man für $C \frac{\gamma}{k}$ eine einzige Konstante K ein, so wird $\epsilon = K J^2 t$ und bei variabler Stromstärke natürlich:

$$\epsilon = K \int J^2 dt \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

*) Diese Ztschr. II, 502.

Wählt man nun die Konstante so, dass der ebenfalls $\int J^2 dt$ proportionale Energieverlust durch die Joule'sche Wärme des Akkumulatorstroms mit einbegriffen ist, so giebt obige Formel den ganzen im Akkumulator auftretenden Energieverlust, mit alleiniger Ausnahme der sehr geringen durch Selbstentladung und Gasentwicklung auftretenden Verluste.

Leider liegen zur Zeit nur sehr wenige Messungen über die Abhängigkeit des Nutzeffektes bei verschiedenen Stromstärken vor, bei denen die mittlere Lade- und Entladestromstärke einigermaßen gleich gross sind, auch ist fast niemals für Konstanthaltung der äusseren Bedingungen, wie Temperatur u. dgl., Sorge getragen.

Es ist daher nur eine rohe Prüfung obiger Formel möglich. Folgende Tabelle enthält Messungen an einer Tudor-Batterie und einer Correns-Batterie.*) Erstere sind von Berner, Conz, Peukert und Voller, letztere von Germershausen, Heim, W. Kohlrausch und Seifert ausgeführt. Spalte 6 enthält die mittels obiger Formel aus dem Energieverlust abgeleiteten Werte von K . Zur Berechnung wurden drei aufeinanderfolgende Messungen verwandt, bei denen J ungefähr den gleichen Wert besass.

	Nr.	Ver- suchs- dauer in Std.	Ampère im Mittel	Watt- Stun- den	K	Arbeits- nutzeffekt der: Entladung	
						ge- mes- sen	be- rechnet
Ladung .	1	5,4	134,3	1670	0,0019	0,76	0,79
Entladung	2	4,5	152,7	1320			
Ladung .	3	5,5	139,6	1800			
Ladung .	5	4,37	175	1830	0,0017	0,75	0,75
Entladung	6	3,45	195	1280			
Ladung .	7	3,83	179,3	1600			
Entladung	8	2,0	311	1130	0,0015	0,65	0,61
Ladung .	9	2,38	292	1720			
Entladung	10	2,0	302	1110			
Ladung .	1	6,30	157	2170	0,0009	0,87	0,83
Entladung	2	6,03	154,7	1850			
Ladung .	3	6,0	155	2060			
Ladung .	5	4,78	178,8	1910	0,0005	0,91	0,86
Entladung	6	4,60	196,7	1780			
Ladung .	7	4,90	183,4	1990			
Entladung	8	2,63	309	1570	0,0008	0,78	0,77
Ladung .	9	2,7	316,5	1950			
Entladung	10	2,43	318,0	1500			

Tudor-Batterie

Correns-Batterie

Der Wert von K ist für beide Batterien so konstant, als man es von einer derartigen tech-

*) Schoops Werke: „Die Sekundärelemente“ entnommen.

nischen Messung nur erwarten kann, obgleich J^2 um das 4-fache variiert. Die stärkere Abweichung des zweiten Wertes der Correns-Batterie ist wohl durch irgend eine Störung bei der Messung zu erklären, wie auch der hohe Nutzeffekt von 91% beweist.

Das deutlich ausgeprägte Fallen von K mit zunehmender Stromstärke ist wahrscheinlich durch die vermehrte Wärmeentwicklung und die dadurch erhöhte Leitfähigkeit k verursacht. Um einen Anhalt zu geben, wie weit eine solche Konstante die Änderung des Nutzeffektes mit der Stromstärke zu ermitteln erlaubt, sind in der letzten Kolumne der

Tabelle die aus dem Mittelwert von K (für Tudor-Batterie 0,0017, für Correns-Batterie 0,00085) und der Ladungsarbeit berechneten Nutzeffekte der Entladung neben die gemessenen gestellt. Sollte Formel 4 auch einer genaueren Prüfung standhalten, so wird es in Zukunft bei einer Akkumulatoruntersuchung nicht mehr nötig sein, den Nutzeffekt bei verschiedenen Stromstärken zu bestimmen: Eine einzige Messung bei einer beliebigen Stromstärke wird genügen, um durch den Wert von K (mit Angabe der Stromdichte) die Rentabilität des Arbeitens des Akkumulators vollkommen zu charakterisieren.

STUDIEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE ZERSETZUNG WÄSSRIGER LÖSUNGEN.

Von L. Glaser.

(Aus dem Institut für Elektrochemie in Göttingen).

it der elektrolytischen Zersetzung und Bildung des Wassers haben sich seit Anfang dieses Jahrhunderts eine Reihe Forscher beschäftigt. Bot doch gerade diese Erscheinung das grösste Interesse, denn bei vielen Zersetzungen von Lösungen durch den elektrischen Strom bildeten sich gerade an den Polen Wasserstoff und Sauerstoff, die beiden Komponenten des Wassers. Alle Versuche aber trugen nur einen rein experimentellen Charakter. Zum ersten Mal diesen Fall auch theoretisch behandelt zu haben, ist das Verdienst von Helmholtz*), der in seinen beiden Abhandlungen: „Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge“ und „Untersuchungen die Elektrolyse des Wassers betreffend“ nach thermodynamischen Grundprinzipien die zur Zersetzung des Wassers notwendige elektromotorische Kraft berechnete. Wir werden weiter unten seine Formel aus der osmotischen Theorie ableiten und verallgemeinern.

Nach der Methode der Bläschenbildung bestimmte er die zur Wasserzersetzung bei Atmosphärendruck erforderliche Kraft zu 1,6447 Volt, doch ergab die empfindlichere Druckmessungsmethode 1,783, also einen erheblich höheren Wert. Helmholtz selbst weist in seinen Arbeiten darauf hin, dass die Frage der elektrolytischen Wasserzersetzung noch nicht völlig geklärt sei und darüber noch weitere Versuche angestellt werden müssten.

Unter Zugrundelegung der Untersuchungen von Helmholtz suchte Sokolow*) weiter in den Mechanismus der Wasserzersetzung einzudringen. Er schloss aus der Polarisierung von zwei in der Nähe der Zersetzungselektroden befindlichen Platinspitzen, dass eine spurenweise Elektrolyse des Wassers schon bei den kleinsten Kräften stattfindet.

Weiter wollte er durch die Wirkung eines Calomelelementes (1,072 Volt) eine merkliche Wasserzersetzung konstatiert haben, doch konnte er nur an der Kathode das Aufsteigen von Gasblasen konstatieren, deren chemische Zusammensetzung er nicht weiter untersuchte.

Einen grossen Fortschritt in der Kenntnis der elektrolytischen Zersetzung überhaupt bedeuten die beiden Arbeiten Le Blancs**). An der Hand eines grossen und sehr sorgfältig ausgearbeiteten Beobachtungsmaterials zeigte er, dass die Formeln, welche nach dem Vorgange von Nernst die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kombination zu berechnen gestatten, in analoger Weise auch gelten für den umgekehrten Fall der Elektrolyse. Jedes in Lösung befindliche Ion hat mehr oder minder das Bestreben in derselben zu bleiben; erst dadurch, dass man eine gewisse elektromotorische Kraft anwendet, kann man die Abscheidung desselben bewirken. Diese

*) Wied. Ann., Bd. 58, pag. 209 ff.

**) Le Blanc, Die elektromot. Kraft der Polarisation. Z. ph. Ch. 8, pag. 299, Z. ph. Ch. 12, pag. 332.

*) Helmholtz, ges. Abh. Bd. III, pag. 92 u. 267.