

Die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente.

II. Mittheilung.

(Mit 1 Holzschnitt.)

Von **Julius Miesler.**

(Aus dem physikalisch-chemischen Universitätslaboratorium in Wien.)

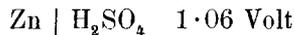
(Vorgelegt in der Sitzung am 15. December 1887.)

Im Anschlusse an die Mittheilung des Herrn Dr. J. Moser (Wiener Anz. 1887, XIX., Monatshefte für Chemie, VIII. Band, VIII. Heft, 1887) und meine erste Mittheilung (XCVI. Band der Sitzungsber., II. Abth., November-Heft, 1887; Monatshefte für Chemie, VIII. Band, IX. Heft, 1887) untersuchte ich noch einige praktisch angewandte Elemente.

8. Marié-Davy-Element.

Dieses Element wurde aus zwei Gläsern gebildet, deren eines einen Zinkstab in verdünnter Schwefelsäure enthielt; im zweiten, das mit dem ersten durch einen Heber verbunden war, befanden sich Kohlenkörner, umgeben von schwefelsaurem Quecksilberoxydul; ein Kohlenstab diente als ableitende Elektrode.

Die gesammte elektromotorische Kraft des Elementes war 1·50 Volt. Die Potentialdifferenz betrug zwischen



vom Metall zur Flüssigkeit,



von der Flüssigkeit zur Kohle.

Beide Potentialdifferenzen summiren sich und geben bis auf 0·01 Volt die anfänglich gemessene Kraft des Elementes.

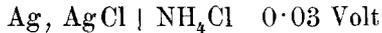
9. Warren-de-la-Rue-Element.

Dieses Element bestand aus einem Zinkstabe und einem von Chlorsilber umgebenen Silberdrahte, beide in einer Lösung von

Chlorammonium. Die gesammte elektromotorische Kraft war 1·07 Volt. Die Potentialdifferenz war zwischen



vom Metall zur Flüssigkeit,



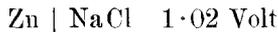
vom Chlorammonium zum Chlorsilber und Silber.

Beide Kräfte addiren sich. Ich verwendete auch statt des von Chlorsilber umgebenen Drahtes eine Silberplatte, auf der ich elektrolytisch Chlorsilber erzeugt hatte. Ich fand bei dieser Platte den Potentialunterschied gegenüber der Lösung grösser als bei dem Drahte, er betrug 0·09 Volt von der Flüssigkeit zum Metall.

10. Niaudet-Element.

Ein Gläschen wurde mit Kohlenstückchen und Chlorkalk gefüllt, darüber Chlornatriumlösung gegossen: ein zweites Gläschen, durch einen Heber mit dem ersten verbunden, enthielt dieselbe Lösung und eine Zinkelektrode. Das so gebildete Element gab 1·65 Volt.

Die Potentialdifferenz betrug zwischen



vom Zink zur Flüssigkeit,



von der Flüssigkeit zum Chlorkalk und zur Kohle.

Beide Potentialdifferenzen addiren sich und geben die anfänglich gemessene elektromotorische Kraft des Elementes.

11. Accumulatoren.

Den Gegenstand meiner weiteren Untersuchung bildeten nun die Secundär-Elemente oder Accumulatoren.

Es interessirte mich zu erfahren, welche Potentialverhältnisse im geladenen Accumulator herrschen und welche Veränderungen die Potentiale während der Entladung des Accumulators erfahren.

Ich benützte einen kleinen Planté-Accumulator, dessen Platten aus jenen eines grossen geschnitten waren und lud denselben.

Seine ganze elektromotorische Kraft betrug 2·2 Volt. Die Potentialdifferenz zwischen der positiven, mit Superoxyd bedeckten Platte und der verdünnten Schwefelsäure war 1·3 Volt, von der Flüssigkeit zur Superoxydplatte; die Potentialdifferenz zwischen der negativen Platte und der Schwefelsäure fand ich gleich 0·9 Volt, von der Bleiplatte zur Flüssigkeit. Hier addiren sich also die beiden, die Summanden bildenden Potentialdifferenzen und geben die vorher bestimmte elektromotorische Kraft im Betrage von 2·2 Volt. Ich habe nun den Accumulator zu wiederholten Malen geladen und in den einzelnen Stadien der Entladung die gesammte elektromotorische Kraft, wie auch die Potentialdifferenzen der positiven und negativen Platte mit der Schwefelsäure gemessen; dadurch erhielt ich eine Anzahl von Beobachtungsreihen, die mir das Gesetz der Veränderung, welche die beiden Potentialdifferenzen im Laufe der Entladung erleiden, klar legten.

Die Potentialdifferenz zwischen der Superoxydplatte und der verdünnten Schwefelsäure zeigt eine nur geringe, regelmässige Abnahme — soweit meine Beobachtungen reichen — bis die gesammte elektromotorische Kraft des Accumulators etwa auf die Hälfte und noch niedriger gesunken ist. Dagegen nimmt die Potentialdifferenz zwischen der negativen Platte und der Schwefelsäure schnell ab und nimmt das entgegengesetzte Zeichen an, das heisst der Strom geht nicht mehr, wie bei der entsprechenden Platte eines vollständig geladenen Accumulators, von der Schwefelsäure zur Platte, sondern er kehrt sich um und läuft von der Flüssigkeit zum Metall. Demnach subtrahirt sich von dem Momente der Umkehrung an die Potentialdifferenz zwischen der negativen Platte und der Schwefelsäure von der Potentialdifferenz zwischen der positiven Superoxydplatte und der Schwefelsäure, vom Momente der Umkehrung an trägt bloss die Potentialdifferenz zwischen der Superoxydplatte und der verdünnten Schwefelsäure zur Beschaffung der elektromotorischen Kraft des Accumulators bei. Stand aber der Accumulator dann noch etwa 16 bis 18 Stunden kurz geschlossen, so fand ich die Potentialdifferenz zwischen der negativen Platte und der Schwefelsäure wieder umgekehrt und in der normalen Richtung, wie am geladenen Accumulator, während die Potentialdifferenz zwischen

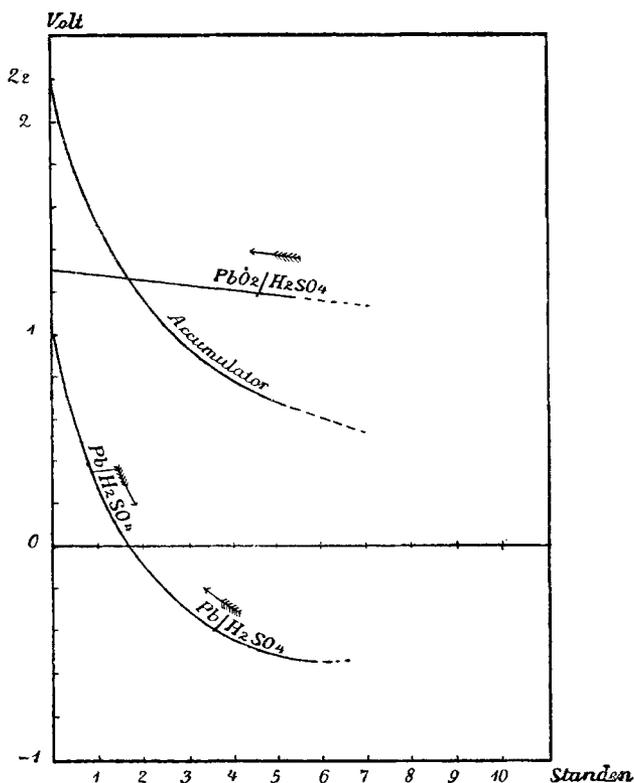
der Superoxydplatte und der Schwefelsäure sehr erheblich abgenommen hatte. Die Erscheinungen, die dann folgen, gehen meiner Beobachtung zufolge nur mehr unregelmässig und ohne Gesetz vor sich.

Ladet man einen Accumulator nur sehr kurze Zeit und schliesst ihn dann kurz, so tritt sofort eine rapide Abnahme des Potentials zwischen der Superoxydplatte und der Schwefelsäure, ja eine Umkehrung desselben ein, während das Potential zwischen der Bleiplatte und der Schwefelsäure nahezu ganz constant bleibt. Durch die kurze Zeit der Ladung dürfte nämlich nur sehr wenig Superoxyd auf der Platte positive erzeugt worden sein, so dass es eher verbraucht wurde, als die Bleiplatte eine Einwirkung erlitt.

Ich habe meine Untersuchung auch auf vervollkommnete Accumulatoren ausgedehnt; so habe ich einen Accumulator nach System Schenek und Farbaký untersucht. Der Verlauf der beiden Potentialdifferenzen geht ähnlich von statten, wie bei dem Planté-Accumulator, nur erleidet die Potentialdifferenz zwischen der Superoxydplatte und der Schwefelsäure keine bedeutende Verringerung; die Potentialdifferenz zwischen der negativen Platte erfährt eine Umkehrung und bleibt auch umgekehrt. Graphisch lässt sich der Potentialverlauf im Allgemeinen durch nebenstehende Zeichnung darstellen.

Die Ordinaten in diesem Diagramme sind die elektromotorischen Kräfte, bezogen auf die Einheit 0·2 Volt, die Abscissen die Zeit in Stunden angegeben. Die Potentialdifferenzen, wie sie im vollständig geladenen Accumulator herrschen, also von der Bleiplatte zur Schwefelsäure, von der Schwefelsäure zur Superoxydplatte, wurden als positiv hinsichtlich der Ordinaten angenommen. Die negativen Ordinaten gelten für die Umkehrung der Potentialdifferenz zwischen der Bleiplatte und der Schwefelsäure. Die punktierten Theile der Curven habe ich nicht mehr so genau wie die übrigen festgestellt, da ich keine eingehenderen Untersuchungen für den weiteren Verlauf mehr machte.

Ich suchte ferner die durch Formiren und Laden bereitete Superoxydplatte auf künstlichem Wege darzustellen, indem ich ein Bleischälchen mit Superoxyd anfüllte, die nicht mit Superoxyd bedeckte Seite und den Ableitungsdraht isolirte. Der



Apparat wurde in verdünnte Schwefelsäure eingesenkt und die Potentialdifferenz mittelst der Quecksilbertropfelektrode beobachtet. Ich erhielt einen ganz widersprechenden Wert, der Strom ging nicht wie bei der entsprechenden Platte des Accumulators, sondern entgegengesetzt, von der Bleischale zur Schwefelsäure. Was ich erhielt, war wahrscheinlich nur ein Nebenstrom einer aus dem Blei und dem daraufliegenden Bleisuperoxyd gebildeten Kette. Ähnlich erging es, wenn das Schälchen mit Mennige (Pb₃O₄), Bleioxyd (PbO), Bleisulfat (PbSO₄) bedeckt war. Ich nahm nun eine U-Röhre aus Glas, deren einer Schenkel sehr kurz, deren anderer verhältnissmässig lang war und presste beide Schenkel mit Bleisuperoxyd voll. In den längeren Schenkel wurde ein Platindraht oder Kohlenstab fest eingesetzt; jetzt senkte ich das U-Rohr in verdünnte Schwefelsäure ein, so dass die Mündung des kürzeren Schenkels von einer genügenden Flüssigkeitsschicht bedeckt war; der andere Schenkel war so

lang, dass durch das Bleisuperoxyd keine Schwefelsäure an die ableitende Elektrode kommen konnte.

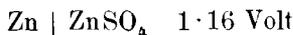
Ich bestimmte nun die Potentialdifferenz zwischen der Schwefelsäure und dem Superoxyd und fand 1·26 Volt, von der Flüssigkeit zum Superoxyd, wie bei der positiven Platte eines ganz geladenen Accumulators. Bleioxyd, Mennige, Bleisulfat in eben diese Röhre gefüllt und auf ihre Potentialdifferenz gegenüber der Schwefelsäure untersucht, gaben auch nicht die Spur eines Ausschlages, selbst nicht am Spiegelgalvanometer; ich habe daher Grund anzunehmen, dass sie gar nicht leiten. Mennige, welche ich vorher etwas mit Schwefelsäure behandelt und theilweise in Superoxyd übergeführt hatte, gab eine zunehmende Potentialdifferenz, je mehr Superoxyd durch die Schwefelsäure, in die ich das U-Rohr eingesenkt, gebildet wurde. Man ist also nicht im Stande, durch mechanisches Überziehen der Platten, dieselben in einen Zustand zu versetzen, der dem des Geladenseins gleichkäme. Damit eine Platte als positive Accumulatorplatte wirke, ist nöthig, dass das Superoxyd in einer innigen Verbindung mit der Bleioberfläche sei, was eben durch den das Laden bewirkenden galvanischen Strom erzeugt wird.

Ich habe zum Schlusse noch die elektromotorischen Kräfte von Accumulatoren, die nur eine Platte aus Blei, die zweite aus einem anderen Metalle besitzen, in ihre Summanden zerlegt.

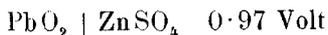
12. Accumulator, System Böttcher.

Dieser Accumulator, bei dem die negative Platte durch eine Zinkplatte und die verdünnte Schwefelsäure durch eine Lösung von Zinksulfat ersetzt ist, gab mir im geladenen Zustande 2·13 Volt.

Die Potentialdifferenz betrug zwischen



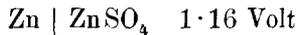
vom Metall zur Flüssigkeit,



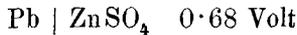
von der Flüssigkeit zum Metall.

Beide Potentialdifferenzen addiren sich. Die Potentialdifferenz ist zwischen Zink und Zinksulfat um 0·1 Volt grösser als in allen sonst von mir beobachteten Fällen; ich schreibe dies

dem Umstande zu, dass die Zinksulfatlösung freie Schwefelsäure enthält, die durch den Ladungsprocess gebildet wurde. Der Accumulator wurde in kurzem Schluss stehen gelassen; die Bleiplatte, an der sich das Superoxyd gebildet hatte, war wieder grau geworden und hatte die braune Färbung des Superoxydes verloren. Ich untersuchte jetzt den Accumulator, der mir nur mehr 0·47 Volt gab. Es betrug die Potentialdifferenz zwischen



vom Metall zur Flüssigkeit,

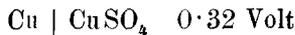


vom Metall zur Flüssigkeit.

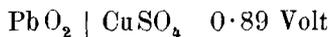
Es subtrahiren sich also im entladenen Accumulator die Potentialdifferenzen. Die Kraft zwischen dem Zink und der Lösung blieb unverändert; das Fallen der elektromotorischen Kraft des Accumulators ist also nur durch die Veränderung der positiven Platte bedingt. Dass der entladene Accumulator das gleiche wirkt, wie ein Element aus Blei und Zink, fand ich dadurch bestätigt, dass ein Element, das ich aus der zum Accumulator gebrauchten Lösung, einer gewöhnlichen Blei- und Zinkplatte zusammengesetzt hatte, genau dieselbe elektromotorische Kraft, sowie dieselben Potentialdifferenzen besass, wie der ganz entladene Accumulator.

13. Accumulator nach Sutton.

Dieser aus Kupfer, Kupfersulfat und amalgamirtem Blei gebildete Accumulator gab 1·22 Volt. Die Kraft war zwischen



vom Metall zur Flüssigkeit,



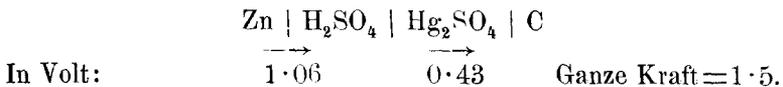
von der Flüssigkeit zum Metall.

Beide Potentialdifferenzen addiren sich. Die Kraft zwischen Kupfer und der Lösung ist um 0·1 Volt grösser als beim gewöhnlichen Daniell-Elemente, was wohl wieder durch die während des Ladens gebildete Schwefelsäure bedingt ist. Entladen gab der

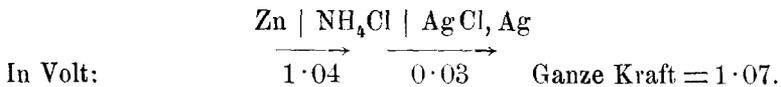
Accumulator nahezu gar nichts; denn die Potentialdifferenz der ihres Superoxyds beraubten Bleiplatte und der Lösung wirkt jetzt der Differenz zwischen Kupfer und der Lösung entgegen so dass sich beide Potentialdifferenzen nahezu aufheben.

Ich füge noch eine Zusammenstellung der in dieser Abhandlung besprochenen Elemente an.

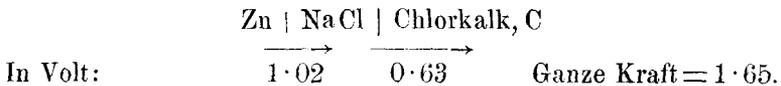
Marié-Davy-Element



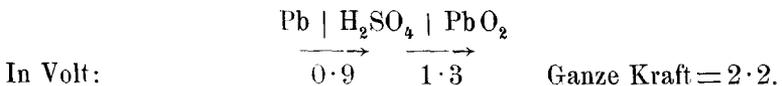
Warren-de-la-Rue-Element:



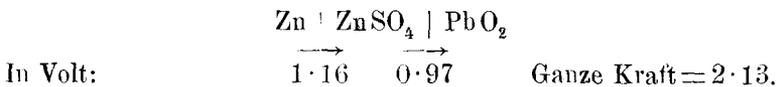
Niaudet-Element:



Planté-Accumulator (geladen):



Böttcher-Accumulator (geladen):



Sutton-Accumulator (geladen):

