

Zur Chemie des Accumulators

von

Mathias Cantor.

Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Universität
in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1890.)

§. 1. Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit verdanke ich Herrn Dr. James Moser, welcher mich aufforderte, die im Accumulator stattfindenden chemischen Prozesse zu studiren. Die bisherigen Untersuchungen haben in der That zu einem Abschlusse nicht geführt; vielmehr gelangen diese Arbeiten zu ganz verschiedenen Ergebnissen. Es soll hier nur beispielsweise auf die Frage nach der Occlusion des Wasserstoffes hingewiesen werden. Gladstone und Tribe¹ haben die stark reducirende Eigenschaft des von Metallen aufgenommenen Wasserstoffes benützen wollen, um diesen nachzuweisen. Ihre Versuche ergaben ein negatives Resultat, und sie schliessen, dass, wenn Wasserstoff vom Blei überhaupt aufgenommen wird, dies in unmessbar kleinen Mengen geschieht.

Zu demselben Ergebnisse führte ein Versuch, welchen Frankland² zur Entscheidung dieser Frage unternommen hat. Er reducirte Mennige elektrolytisch und untersuchte den gebildeten Bleischwamm auf seinen Wasserstoffgehalt. Auch er konnte keine messbare Menge Wasserstoff nachweisen.

¹ Gladstone und Tribe, Die chemische Theorie der Secundärbatterien, S. 54.

² Frankland, Proceedings of the Royal Society, 35, pag. 67.

Dagegen folgert F. Streintz¹ aus dem Verhalten des geladenen Elementes, dass eine beträchtliche Menge Wasserstoff vom Blei aufgenommen wird und dass dieser Vorgang von wesentlicher Bedeutung sei. Da die von Streintz gemachte Beobachtung später noch ausführlich erörtert werden wird, so soll hier nur darauf verwiesen werden.

Auch M. S. Drzewiecki² nimmt an, dass die negative Platte des Secundärelementes nicht ausschliesslich aus metallischem Blei zusammengesetzt ist. Er schliesst dies aus folgenden Beobachtungen: Frisch polirtes Blei zeigt, in die Flüssigkeit des Accumulators getaucht, gegen die negative Platte desselben eine Potentialdifferenz von 0·2 Volt. Ferner mit der positiven Platte eine solche von 1·7 Volt. Dagegen gibt Drzewiecki die Potentialdifferenz der positiven und negativen Platte des Accumulators mit 2·15 Volt an. Aus diesen Beobachtungen kann nun allerdings geschlossen werden, dass blankes Blei in seinem elektrischen Verhalten verschieden ist von dem an der negativen Platte gebildeten Bleischwamme; allein für die weitere Annahme, dass dieser Bleischwamm Wasserstoff aufnimmt, sei es unter Bildung eines Bleiwasserstoffes, dem Drzewiecki die Formel Pb_2H_2 zuschreibt, oder durch Occlusion, wird keinerlei Beweis erbracht. Drzewiecki selbst betont die Nothwendigkeit, diese Frage durch directe Analyse zu entscheiden.

Von P. Schoop³ wird gleichfalls die Bildung einer Verbindung von Blei und Wasserstoff angenommen und diese hypothetische Verbindung ohne weitere Begründung als der wahre active Bestandtheil angesehen.

Es schien, als könne eine quantitative Untersuchung der einzelnen chemischen Processe, welche die Ladung und Entladung eines Accumulators begleiten, einiges zur Aufklärung dieser Vorgänge beitragen. In dieser Absicht wurde die vorliegende Arbeit unternommen.

§. 2. Ladung und Entladung eines Secundärelementes sind mit einer chemischen Veränderung der Elektroden, des Electrolyten und einer Gasentwicklung verbunden. Zur Beurtheilung

¹ F. Streintz, Wied. Ann., XXXVIII, S. 344.

² Drzewiecki, La lumière électrique, XXXV, Nr. 6, pag. 290.

³ P. Schoop, Electrical Review, XXVI, Nr. 646, pag. 394.

des chemischen Vorganges ist es erforderlich, die Producte desselben, hier also die Gase und die Änderung in der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Elektroden zu ermitteln. Was die Gase anbelangt, so sind diese Wasserstoff und Sauerstoff, und genügt es zu ihrer Bestimmung, dieselben gesondert aufzufangen und deren Volumen zu messen. Ebenso wenig bietet die Bestimmung des Elektrolyten eine Schwierigkeit. Dagegen ist eine directe Analyse der Elektroden nicht wohl ausführbar, da diese eine Zerstörung der Platte bedingt. Da aber die chemische Veränderung, welche die Elektrode in Folge der Ladung erfährt, verursacht wird durch einen chemischen Process, der zwischen ihr und dem Elektrolyten stattfindet, so kann indirect aus den Veränderungen des Elektrolyten bestimmt werden, wenn ausser dem einen Prozesse keine anderen Vorgänge die Zusammensetzung des Elektrolyten verändern, beziehungsweise, wenn die Veränderungen, die ein etwa sonst stattfindender Vorgang hervorbringt, genau bekannt sind. Dies geschieht, wenn die Ladung jeder Platte des Secundärelementes für sich gesondert vorgenommen und als zweiter Pol eine Elektrode verwendet wird, die keine merkliche chemische Veränderung erfährt. In einer derart gebildeten Zelle wird die Zusammensetzung des Elektrolyten bloss durch den zwischen ihm und der einen Elektrode stattfindenden Austausch und durch die Gasentwicklung verändert. Letztere kann leicht beobachtet werden; wird also noch die Zusammensetzung des Elektrolyten ermittelt, so ergibt sich aus diesen beiden Daten die Veränderung, welche die Elektrode erfährt. Damit auch kleinere Veränderungen der Elektrode noch eine deutlich nachweisbare Veränderung des Elektrolyten hervorbringen, ist es nothwendig, die Menge des letzteren entsprechend klein zu nehmen.

§. 3. Diesen Bedingungen zu genügen, wurde der in Fig. 1 abgebildete Apparat benützt. Derselbe besteht aus zwei Glasröhren, welche durch ein drittes kurzes Rohr mit einander communiciren. Die beiden Röhren haben eine Länge von 10 *cm*, der Durchmesser der einen beträgt 1·5, der zweiten 0·5 *cm*. Unten sind die Röhren durch eingeschlifene Glasstopfen verschliessbar, in welche Platindrähte eingeschmolzen sind, die in das Innere der Röhre führen. An dem Drahte, welcher in die engere Röhre

führt, ist ein Platinblech befestigt. Dieses bildet einen Halbcylinder, der sich an die Röhrenwand anlegt, so dass von oben her eine Pipette in die Röhre bis an den Boden eingeführt werden kann. An den Draht in der weiteren Röhre wird ein Stück der zu untersuchenden Platte angelöthet. Draht und Löthestelle werden sorgfältig isolirt. Das obere Ende der engen Röhre ist mit einem Gasentbindungsrohre versehen. Um ein Überspritzen zu vermeiden, ist letzteres an die Kugel eines Ludwig'schen

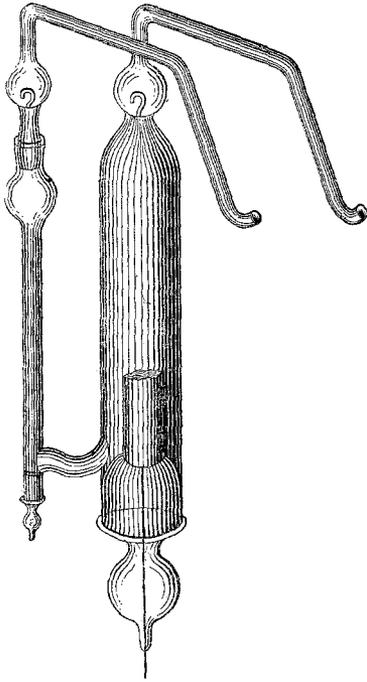


Fig. 1.

wurden zwei Stücke mit je zweimal vier Maschen und eines mit dreimal vier Maschen ausgeschnitten und passend vereinigt als Elektrode in die weitere Röhre eingeführt. Als Elektrolyt diente eine circa 28^o/_o-ige Schwefelsäure.

§. 4. Bei der Ausführung der Versuche wurde folgender Gang eingehalten: Nachdem die zu untersuchende Elektrode befestigt war, wurde der Apparat mittelst Durchsaugen von Luft, die durch concentrirte Schwefelsäure und über Chlorcalcium ging, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dann wurden circa 3 g der als

Aufsatzes angeschmolzen, der, mit einem Halse versehen, in die engere Röhre des Apparates eingeschliffen ist. In ähnlicher Weise ist die weitere Röhre abgeschlossen, nur ist der Aufsatz an diese angeschmolzen. Ein um die Röhre geschlungener Platindraht dient dazu, den Apparat an die Waage zu hängen. Mittelst einer dünnen Pipette, welche in die engere Röhre eingesenkt wird, kann der Apparat gefüllt werden. In derselben Weise können auch Proben des Elektrolyten herausgenommen werden. Im Folgenden sollen einige auf die Ladung bezügliche Versuche beschrieben werden. Dieselben wurden mit dem Secundärelemente E. P. S. ange-

Elektrolyt dienenden Schwefelsäure eingefüllt. Der Apparat wurde hierauf an einem Stativ so befestigt, dass die Gasentbindungsröhren unter Schwefelsäure tauchten, welche dieselbe Zusammensetzung hatte, wie die als Elektrolyt verwendete. Dies war nothwendig, um eine Veränderung des Elektrolyten durch Verdunsten zu vermeiden. Über die Gasentbindungsröhren wurden cubicirte, gleichfalls mit Schwefelsäure gefüllte Röhren gestülpt zur gesonderten Auffangung und Messung der abströmenden Gase. Mittelst der eingeschmolzenen Drähte wurde dann der Apparat in einen Stromkreis geschaltet, welcher aus Batterie, Widerstandskasten, Galvanometer und einem Hofmann'schen Voltmeter gebildet war, so dass die zu untersuchende Platte denselben Pol bildete wie bei der Ladung. Die Batterie bestand aus acht Meidinger-Elementen; mittelst des Widerstandskastens konnte die Stromstärke, welche das Galvanometer anzeigte, constant erhalten werden. Das Voltmeter war mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und zeigte die Menge der in verschiedenen Phasen elektrolytisch abgeschiedenen Gase an. Wurde der Strom geschlossen, so begann die Ladung der zu untersuchenden Platte und wurde solange fortgesetzt, bis an der Platte die gleiche Menge Gas sich entwickelte, wie an der entsprechenden Elektrode des Voltameters. Die Concentration der Schwefelsäure wurde durch Titiren einer gewogenen Probe bestimmt. Als Titerflüssigkeit wurde eine beiläufig $\frac{1}{15}$ Kalilauge verwendet, als Indicator Phenolphthalëin. Die Lösung wurde von Zeit zu Zeit mit Salzsäure von bekanntem Gehalte verglichen und erwies sich während der Dauer der Versuche unverändert.

Ladung der negativen Platte.

§. 5. Bei der getroffenen Anordnung findet die die Ladung bewirkende Elektrolyse zwischen Platin als Anode und der negativen Platte des Secundärelementes als Kathode statt. Letztere besteht aus einem Bleigitter, in dessen Maschen eine Füllmasse eingepresst ist. Nach Angabe der Fabrik und der damit übereinstimmenden Analyse besteht diese Füllung aus Bleioxyd und Bleisulfat. Man hat sonach als Bestandtheile, welche möglicherweise in den chemischen Process treten können: Pb, PbO, PbSO₄. Zur Feststellung der chemischen Veränderungen bedarf es nach

den früheren Auseinandersetzungen bloss der Messung der Volumina der entweichenden Gase und der Ermittlung der Zusammensetzung des Elektrolyten. Letztere konnte einmal hinsichtlich der Concentration, dann durch die Bildung von Oxydationsproducten, wie Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure, oder Reductionsproducten, wie schweflige Säure, verändert werden. Bei den angewandten geringen Stromdichten war zwar nach den Untersuchungen von Geuther¹ und Richarz² das Auftreten solcher Producte nicht wahrscheinlich. Indessen wurde doch der Elektrolyt mit KMnO_4 und KJ geprüft. Da mit KMnO_4 keine Reaction beobachtet werden konnte, so war die Abwesenheit von Reductionsproducten und Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen. Mit KJ zeigte sich zwar eine durch Stärke erkennbare Jodausscheidung, allein die Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ergab diese so unbedeutend, dass davon ganz abgesehen werden konnte. Die Veränderung, welche der Elektrolyt erfährt, beschränkt sich somit auf die von H. Aron³ und Frankland⁴ beobachtete Concentrationsänderung. Die Zusammensetzung des Elektrolyten nach der Ladung konnte daher auf folgende Weise ermittelt werden: In einer Probe von circa 0.4 g wurde zuerst die procentische Zusammensetzung bestimmt. Dann wurde der Apparat entleert und die Gesamtmenge der im Elektrolyten enthaltenen SO_3 bestimmt, woraus sich dann auch die darin befindliche Menge H_2O ergab. Damit die untersuchte Probe die mittlere Concentration besass, wurde zuerst der ganze Inhalt der Zelle in die Pipette gesaugt, zurückfliessen gelassen und dann erst die Probe herausgenommen.

§. 6. In der beschriebenen Weise wurden die Versuche I und II ausgeführt. Bei dem weiteren Versuche III wurde im Wesen derselbe Vorgang eingehalten, nur wurden, um einen Einblick in den Verlauf des Processes zu gewinnen, auch die Zwischenstufen beobachtet; diese sollen später besprochen werden. In die folgende Übersicht sind nur die auf das Totalergebniss bezüglichen Zahlen aufgenommen.

¹ Geuther, J. B. 1859, S. 82.

² Richarz, Wied. Ann., XXIV, S. 183.

³ H. Aron, Elektrotechnische Zeitschrift, 4, 1883, S. 101.

⁴ Frankland, Proceedings of the Royal Society, 35, pag. 67.

			I.	II.	III.
Dimensionen der Kathode			19×12×3 mm	19×12×3 mm	19×12×3 mm
			20× 9×3 mm	19× 9×3 mm	18× 9×3 mm
			19× 8×3 mm	18× 8×3 mm	17× 9×3 mm
Gewicht der Kathode			12·1586 g	11·3734 g	11·3354 g
Stromstärke			12 Milli-Amp.	6 Milli-Amp.	12 Milli-Amp.
Gewicht der einge- füllten Schwefelsäure			3·5681 g	3·7734 g	3·3950 g
Zusammensetzung des Elektrolyten	vor der Ladung	H ₂ O	2·7338 g	2·8908 g	2·6047 g
		SO ₃	0·8343 g	0·8826 g	0·7903 g
	nach der Ladung	H ₂ O	2·6791 g	2·8237 g	2·5329 g
		SO ₃	1·0949 g	0·8895 g	0·9202 g
Volum des gasförmig entweichenden H bei 0° und 760 mm			73·1 cm ³	78·5 cm ³	90·9 cm ³

Aus diesen Zahlen können einige Schlüsse auf den während der Ladung stattfindenden Process gezogen werden.

§. 7. Wasserstoff ist vor der Ladung nur als Wasser im Elektrolyten enthalten. Nach der Ladung ist derselbe theils gasförmig, theils als Wasser im Elektrolyten vorhanden, ferner kann ein Theil des Wasserstoffes durch den Ladungsvorgang in irgend welcher Form an die Kathode gebunden werden. Da die Gesamtmenge des Wasserstoffes vor und nach der Ladung unverändert sein muss, so wird der an die Kathode gebundene Wasserstoff als Differenz zwischen der anfangs vorhandenen Menge und der nach der Ladung im Elektrolyt und gasförmig vorhandenen Menge bestimmt werden können.

Die gefundenen Zahlen geben nun :

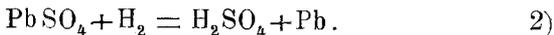
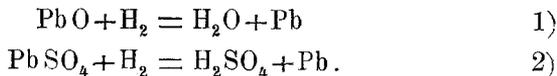
	I.	II.	III.
H-Gehalt	Vor der Ladung } als H_2O	$\frac{2.7338}{9} = 0.3038 \text{ g}$	$\frac{2.8908}{9} = 0.3212 \text{ g}$
	Nach der Ladung } als H_2O als Gas	$\frac{2.6791}{9} = 0.2977 \text{ g}$ $73.1 \times 0.0896 \text{ mg} = 0.0065 \text{ g}$ 0.3042 g	$\frac{2.8237}{9} = 0.3137 \text{ g}$ $78.5 \times 0.0896 \text{ mg} = 0.0070 \text{ g}$ 0.3207 g
Differenz	-0.0004 g	$+0.0005 \text{ g}$	-0.0001 g

Die unter „Differenz“ angegebenen Zahlen entsprechen dem Gewichte des von der Platte aufgenommenen Wasserstoffes. Ohne in eine weitläufige Fehlerrechnung einzugehen, können diese Differenzen ihrer Kleinheit und ihres wechselnden Vorzeichens wegen als von Beobachtungsfehlern herrührend vernachlässigt werden. Nur zur beiläufigen Beurtheilung der Genauigkeit der hier angewandten Bestimmung sei Folgendes bemerkt. Die Zusammensetzung des Elektrolyten wurde vor und nach der Ladung bestimmt durch Titiren einer Probe, die $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ des Gewichtes des Elektrolyten besass. Der Fehler einer solchen Bestimmung kann mit 0.1 cm^3 Kalilauge angenommen werden oder auf die ganze Menge mit 0.8 bis 1 cm^3 .

Der grösste Fehler bei beiden Bestimmungen zusammen wäre 1·6 bis 2 cm^3 Kalilauge. Da nun 1 cm^3 Kalilauge gleich ist 2·646 mg SO_3 , so gäbe dies einen Fehler von circa 5 mg SO_3 , respective H_2O , da letzteres als Differenz bestimmt wird. Dieser Fehler entspricht 0·5 bis 0·6 mg oder circa 6 cm^3 Wasserstoff. Eine nur einigermassen beträchtliche Aufnahme von Wasserstoff durch die Platte könnte daher durch den Fehler in der Beobachtung nicht verdeckt werden. Die thatsächlichen, beobachteten Differenzen liegen sämmtlich unter der Grenze und erscheint deren Vernachlässigung daher wohl gerechtfertigt.

Die gefundenen Zahlen führen daher zu dem Schlusse, dass der Ladungsvorgang eine Aufnahme von Wasserstoff durch die Platte nicht bewirkt. Die Aufnahme von Wasserstoff konnte in zweifacher Weise erfolgen, als Wasser durch Hydratisirung, beziehungsweise Bildung von sauren Salzen, dann als Wasserstoff durch Occlusion oder Bildung eines Bleiwasserstoffes. Die Versuche zeigen also, dass keiner dieser Processe stattfindet, dass insbesondere Wasserstoff nicht occludirt wird.

§. 8. Der Wasserstoff ist also nach der Ladung nur gasförmig oder als Wasser im Elektrolyten vorhanden. Ein Vergleich mit dem während der Ladung im Voltameter entwickelten Wasserstoff zeigt, dass nur ein Theil des elektrolytischen Äquivalentes gasförmig entweicht. Der Rest muss sonach zur Regeneration von Wasser auf Kosten des Sauerstoffes der Platte, also zur Reduction der Platte verbraucht worden sein. Die Menge des zur Reduction verbrauchten Wasserstoffes ist in der folgenden Tabelle unter der Bezeichnung „wirksamer Wasserstoff“ verzeichnet. Diese Bezeichnung soll nicht etwa irgend eine active Modification von Wasserstoff andeuten, sondern bloss der Vereinfachung wegen gebraucht werden. Der Reductionsprocess kann sowohl das Bleioxyd als solches oder das an Schwefelsäure gebundene betreffen, d. h. nach den zwei folgenden Gleichungen vor sich gehen:



Wegen der später zu besprechenden Localaction kann nicht entschieden werden, ob der erste dieser Processe thatsächlich stattfindet; dagegen folgt unzweifelhaft aus dem in der folgenden

Tabelle ersichtlichen Zuwachse von SO_3 , welcher nur durch den zweiten Process bewirkt werden kann, dass bei der Ladung eine Reduction von Bleisulfat stattfindet. Näheres über diese Reduction gibt die Beobachtung des zeitlichen Verlaufes der Ladung (§. 13).

	I.	II.	III.
H im Voltameter = Elektrolytisches Äquivalent	289·7 cm^3	208·7 cm^3	262·0 cm^3
Entweichender H	73·1 cm^3	78·5 cm^3	90·9 cm^3
Wirksamer H	216·6 cm^3	130·2 cm^3	171·1 cm^3
Zuwachs an SO_3	0·2606 g	0·0069 g	0·1299 g
Wirksamer H in Procenten des elektrolytischen Äquivalentes	74·8 $\%$	62·5 $\%$	65·3 $\%$

§. 9. Für die praktische Verwendung des Accumulators dürfte das in der letzten Zeile der Tabelle angegebene Verhältniss des wirksamen zum elektrolytisch entwickelten Wasserstoffe von Belang sein, indem dasselbe voraussichtlich mit der Capacität der Platte in engem Zusammenhange steht. Dieses Verhältniss wird in erster Linie von der Beschaffenheit der Platte, dann von der Stromstärke und der Ladungszeit abhängen. Die Untersuchung dieser Abhängigkeit ist in der vorliegenden Arbeit nicht beabsichtigt worden; weitere Versuche, bei welchen die Zusammensetzung der Platte variirt werden soll, werden hierüber vielleicht einigen Aufschluss geben. Nur das eine kann schon aus den bisher gemachten Erfahrungen geschlossen werden, dass dieses Verhältniss nicht, wie die Versuche von Gladstone und Tribe vermuthen lassen, mit abnehmender Stromstärke beständig wächst, sondern dass für jede Platte es eine Stromdichte geben muss, bei welcher dieses Verhältniss ein Maximum hat.

§. 10. Das Ergebniss des §. 7, wonach keine merkliche Occlusion von Wasserstoff an der Kathode eines Secundärelementes stattfindet, steht im directen Widerspruche mit den Folgerungen, welche Streintz¹ aus der von ihm geführten Untersuchung über das Secundärelement zieht. Es erscheint daher nothwendig, etwas

¹ F. Streintz, Wied. Ann., XXXVIII, S. 344.

näher auf diese Arbeit, insoweit sie den chemischen Vorgang betrifft, einzugehen. In derselben wird auf die Gasentwicklung hingewiesen, welche an der Kathode eines geladenen Elementes stattfindet, wenn dieses ungeschlossen stehen bleibt. Der Versuch wurde mit den auch hier untersuchten Platten des Secundärelementes E. P. S. in einem Hofmann'schen Voltameter ange stellt und eine Wasserstoffentwicklung beobachtet, welche mehr als das 57-fache des Volums der Elektrode ausmachte. Diese Wasserstoffentwicklung wird erklärt als Entweichen des während der Ladung von der Platte occludirten Wasserstoffes. Die zweite Eventualität, dass dieser Wasserstoff herrühre von einer Zer setzung des Wassers, beziehungsweise der verdünnten Schwefel säure durch Blei, verwirft Streintz aus zwei Gründen:

1. Sei kein Anlass zu einer Localaction vorhanden,
2. könne keine sichtbare Veränderung der Elektrode beobachtet werden, die doch in Folge der Bildung von Bleisulfat ein treten müsste.

Dem gegenüber muss aber darauf hingewiesen werden, dass Blei ein Wasser zersetzendes Metall¹ ist. Wenn nun auch die Wasserzersetzung mit gewöhnlichem Blei nur bei höherer Tem peratur erfolgt, so hat man in dem vorliegenden Falle die feine Vertheilung des frischreducirten Bleies zu berücksichtigen. Es bieten sich nämlich genügend Beispiele, welche zeigen, dass eine sehr feine Vertheilung von Agentien die Reactionsfähigkeit der selben überaus zu steigern und ähnliche Wirkungen wie eine Temperaturerhöhung zu veranlassen vermag.

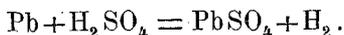
Es soll hier nur das pyrophorische Eisen genannt werden. Dass die Elektrode keine sichtbare Veränderung erleidet, ist eben sowenig als Beweis gegen die Sulfatbildung anzusehen. Denn, wie Frankland² bemerkt, erscheint das im Secundärelemente gebildete Bleisulfat nicht weiss, sondern gefärbt. Überdies ist bei der porösen Beschaffenheit der Elektrode, beziehungsweise des durch die Ladung gebildeten Bleischwammes, die Sulfat bildung im Innern ermöglicht, so dass eine auffallende Ver änderung der Oberfläche nicht eintreten muss. Eine Localaction

¹ J. Thomson, Thermochemische Untersuchungen, III, S. 335.

² Frankland, Proceedings of the Royal Society. 46, pag. 304.

zwischen dem fein vertheilten Blei und der verdünnten Schwefelsäure ist demnach keineswegs ausgeschlossen. Nach den Ergebnissen der Versuche I—III scheint aber die von Streintz beobachtete Wasserstoffentwicklung anders gar nicht erklärbar.

§. 11. Immerhin war es von Interesse, durch einen directen Versuch darzuthun, dass diese Wasserstoffentwicklung von einer Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure durch das frisch reducirte Blei verursacht wird. Also durch den folgenden Process:



Wenn dieses Schema den Vorgang richtig darstellt, so muss die Wasserstoffentwicklung verknüpft sein mit der Bindung einer

äquivalenten Menge SO_3 . Dieser Umstand wurde benützt, um die Erklärung der Wasserstoffentwicklung aus einer Localaction zu prüfen.

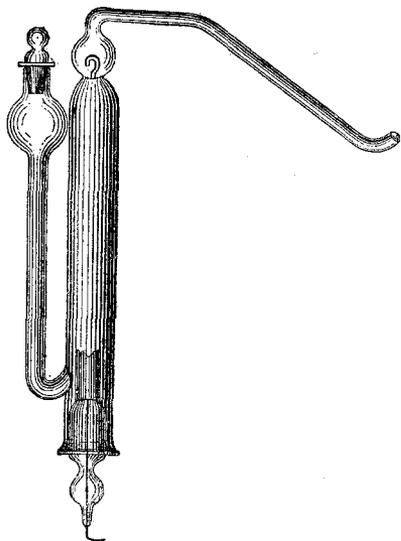


Fig. 2.

Es wurde die negative Platte eines Secundärelementes in der beschriebenen Weise geladen und nach der Ladung in einer Probe die Concentration des Elektrolyten bestimmt. Der an der geladenen Platte sich entwickelnde Wasserstoff wurde aufgefangen, und nachdem sich eine genügende Menge gebildet hatte, wieder die Concentration des Elektrolyten bestimmt. Dieser Vorgang

wurde dreimal wiederholt. Am Schlusse wurde der Apparat entleert und die Gesamtmenge der SO_3 wie bei den früheren Versuchen ermittelt. Aus diesen Daten konnte dann die Menge der SO_3 , welche in jeder der drei Perioden gebunden worden war, berechnet und mit der gleichzeitig entwickelten Wasserstoffmenge verglichen werden.

§. 12. Bei dem ersten Versuche dieser Art (IV) wurde ein Apparat benützt, der eine von dem in §. 3 beschriebenen etwas abweichende Einrichtung hatte (Fig. 2).

Er bestand aus zwei Glasröhren von 9 cm Länge; der Durchmesser der einen war 0.8 cm , der anderen 0.4 cm . Die weitere Röhre war wie bei dem ersten Apparate mit Glasstopfen und Aufsatz verschlossen. Die engere Röhre war abgebogen und unmittelbar über dem Glasstopfen an die weitere angeschmolzen, so dass ein h-förmiges Rohr mit ungleich weiten Schenkeln gebildet wurde. Oben erweiterte sich die engere Röhre zu einer Kugel, welche einen Hals zur Aufnahme eines eingeschlifenen Glasstopfens trug. In den Glasstopfen der weiteren Röhre war ein Platindraht eingeschmolzen, an welchen ein passendes Stück der negativen Platte angelöthet wurde. Die Ladung wurde in der Weise bewirkt, dass dieser Draht mit dem negativen Pol der Batterie verbunden, während der positive zu einem in die engere Röhre eingesenkten dicken Platindrahte geführt wurde. Nachdem die Ladung beendet war, wurde dieser Draht entfernt und mittelst des Glasstopfens die Röhre verschlossen, während das Gasentbindungsrohr der weiteren Röhre unter eine mit Schwefelsäure gefüllte cubisirte Röhre führte, wo der sich entwickelnde Wasserstoff aufgefangen wurde. Die folgenden Zahlen zeigen den Verlauf des Versuches:

Die „1. Probe“ ist unmittelbar nach Beendigung der Ladung genommen.

Unter „Rest“ ist die Zusammensetzung des Elektrolyten am Ende des Versuches angegeben.

	Gewicht	SO ₃	H ₂ O
1. Probe	0.3852 g	0.0932 g	0.2920 g
2. „	0.1280 g	0.0283 g	0.0997 g
3. „	0.1397 g	0.0275 g	0.1122 g
Rest	0.8448 g	0.1387 g	0.7061 g

Daraus berechnet sich die Menge SO₃, welche in der

I.	II.	III.
0.0324 g	0.0317 g	0.0344 g.

In der folgenden Zusammenstellung findet man nun das diesen Mengen äquivalente Wasserstoffvolumen (0° , 760 mm) unter „berechnet“, während das direct beobachtete, reducirte Volumen unter „beobachtet“ angegeben ist.

	H beobachtet	H berechnet
I. Periode	$9\cdot9\text{ cm}^3$	$9\cdot0\text{ cm}^3$
II. „	$9\cdot2\text{ cm}^3$	$8\cdot8\text{ cm}^3$
III. „	$9\cdot4\text{ cm}^3$	$9\cdot6\text{ cm}^3$
Zusammen..	$28\cdot5\text{ cm}^3$	$27\cdot4\text{ cm}^3$

Ein zweiter Versuch (V) wurde in dem eingangs beschriebenen Apparate ausgeführt, welcher nebst den bequemerem Dimensionen den Vortheil bot, dass der Verlauf der Ladung zur Controle für die Verlässlichkeit des ganzen Versuches benützt werden konnte. Die Ladung wurde genau in der im §.4 beschriebenen Weise vorgenommen.

Eingefüllt wurden: $2\cdot9140\text{ g}$ Schwefelsäure,
welche die Zusammen- $\left\{ \begin{array}{l} 0\cdot6717\text{ g SO}_3, \\ 2\cdot2423\text{ g H}_2\text{O.} \end{array} \right.$
setzung hatten:

Während der Ladung entwichen

$64\cdot7\text{ cm}^3\text{ H}$ (0° , 760 mm).

Die Localaction nach der Ladung ist durch folgende Zahlen gekennzeichnet:

	Gewicht	SO ₃	H ₂ O
1. Probe	$0\cdot1144\text{ g}$	$0\cdot0355\text{ g}$	$0\cdot0789\text{ g}$
2. „	$0\cdot1260\text{ g}$	$0\cdot0368\text{ g}$	$0\cdot0892\text{ g}$
3. „	$0\cdot1122\text{ g}$	$0\cdot0308\text{ g}$	$0\cdot0814\text{ g}$
Rest	$2\cdot5394\text{ g}$	$0\cdot6446\text{ g}$	$1\cdot8948\text{ g}$
Nach der Ladung	—	$0\cdot7477\text{ g}$	$2\cdot1443\text{ g}$

Elektrode sitzen, die sich später ablösen und das Volumen des Wasserstoffes vermehren. Übrigens ist bei Bestimmung der Concentration der Zwischenstufen der Fehler ein grösserer, weil die Proben kleiner genommen werden müssen. Immerhin ist die Übereinstimmung wohl genügend, um die Äquivalenz der Wasserstoffentwicklung mit der SO_3 -Bindung darzuthun. Insbesondere weichen die Gesamtwerte bloss um relativ kleine Beträge von einander ab. In Übereinstimmung mit §. 10 scheint sonach der Schluss gerechtfertigt, dass die Wasserstoffentwicklung, welche an der Kathode des geladenen, ungeschlossenen Accumulators stattfindet, von einer Zersetzung der Schwefelsäure durch Blei verursacht wird.

Diese Reaction dürfte einige Erscheinungen erklären, welche im Secundärelemente beobachtet worden sind. So trägt sie jedenfalls zu dem Verluste an Energie bei, welcher stattfindet, wenn geladene Elemente längere Zeit ungeschlossen bleiben. Ebenso wird sie bei der Rückstandsbildung von Bedeutung sein.

§. 13. Nachdem sichergestellt war, dass der Wasserstoff, welcher nicht gasförmig entweicht, zu Wasser regenerirt wird, dass also der Elektrolyt durch die Ladung nur so viel Wasser verliert, als dem entweichenden Wasserstoffe äquivalent ist, war es auch ermöglicht, die Zwischenstufen der Ladung in einfacher Weise zu beobachten und so neben dem Endresultate auch den Verlauf dieses Vorganges zu verfolgen. Denn da das Volumen des gasförmigen Wasserstoffes jederzeit bekannt ist, so ist auch die im Elektrolyten enthaltene Menge Wasser immer bestimmt, indem bloss von der anfänglich vorhandenen die dem Wasserstoffe äquivalente Menge abzuziehen kommt. Daher kann auch die vorhandene Menge SO_3 aus der Concentration allein ermittelt werden.

Es war daher nur nothwendig, in einzelnen Intervallen die Gasentwicklung und die Concentration festzustellen. Bei dem Versuche III wurden 4 Perioden des ganzen Ladevorganges untersucht, so dass immer am Ende einer jeden Periode in einer Probe die Concentration des Elektrolyten bestimmt wurde. Zum Schlusse wurde dann wie früher die Gesamtmenge der SO_3 und daraus die unter „Rest“ angegebene Zusammensetzung des Elektrolyten am Ende des Versuches ermittelt.

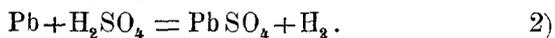
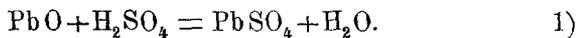
Die folgenden Zahlen zeigen den Verlauf des Versuches:

	Gewicht	SO ₃	H ₂ O
Elektrolyt vor der Ladung ..	3·3950 g	0·7903 g	2·6047 g
1. Probe	0·1846 g	0·0324 g	0·1522 g
2. „	0·1196 g	0·0262 g	0·0934 g
3. „	0·0946 g	0·0238 g	0·0708 g
4. „	0·3608 g	0·0990 g	0·2618 g
Rest.....	2·6935 g	0·7388 g	1·9547 g
Elektrolyt nach der Ladung ..	—	0·9202 g	2·5329 g

Unter „Nach der Ladung“ ist die Summe der in allen Proben und im Reste enthaltenen Mengen als Gesamtergebniss der Ladung angegeben. Diese Ziffern sind es auch, welche in die erste Tabelle aufgenommen wurden. In der folgenden Tabelle ist in der ersten Spalte (H) das Volumen des in den einzelnen Perioden entweichenden Wasserstoffes angegeben. In der zweiten unter H₂O die diesem äquivalente Menge Wasser. Aus diesen Angaben und der Zusammensetzung der Proben wurde dann der Zuwachs von SO₃ berechnet, welcher in der dritten Spalte verzeichnet ist.

	H	H ₂ O	SO ₃ -Zuwachs
I. Periode...	5·8 cm ³	0·0047 g	—0·2368 g
II. „ ...	2·7 cm ³	0·0022 g	+0·1649 g
III. „ ...	15·8 cm ³	0·0127 g	+0·1266 g
IV. „ ...	66·6 cm ³	0·0537 g	+0·0750 g

Übereinstimmend mit den Beobachtungen Frankland's zeigt sich in der I. Periode eine Abnahme von SO₃ im Elektrolyten. Diese kann nur durch Bindung derselben in der Platte erfolgen, welche im Allgemeinen durch zwei Processe möglich ist.



Da jedoch, wie die Tabelle zeigt, die Bindung der SO_3 mit nur sehr geringer Wasserstoffentwicklung verbunden ist, so erscheint der zweite Process ausgeschlossen.

Die Abnahme der SO_3 im Elektrolyten in der I. Periode der Ladung ist somit verursacht durch die Verwandlung von Bleioxyd in Bleisulfat.

In den folgenden Perioden findet ein stetiger Zuwachs von SO_3 statt. Wie im §. 8 ausgeführt, rührt dieser von einer Reduction des Bleisulfates her.

Zur Beurtheilung dieses Processes sind in der folgenden Tabelle die Mengen des wirksamen Wasserstoffes mit dem Zuwachs von SO_3 in den einzelnen Perioden verglichen.

	Elektrolytisch entwickelter H	Entweichen-der H	Wirksamer H	Zuwachs an SO_3
I. Periode...	63·5 cm^3	5·8 cm^3	57·7 cm^3	-0·2368 g
II. " ...	54·3 cm^3	2·7 cm^3	51·6 cm^3	+0·1649 g
III. " ...	56·0 cm^3	15·8 cm^3	40·2 cm^3	+0·1266 g
IV. " ...	88·2 cm^3	66·6 cm^3	21·6 cm^3	+0·0750 g

Wenn man die Mengen Wasserstoff berechnet, die der freigemachten SO_3 entsprechend zur Reduction von Bleisulfat verbraucht werden, so findet man, dass in der

IV.	III.	II.
Periode		
96·9%	87·8%	89·1%

des wirksamen Wasserstoffes in diesen Process eintreten.

Ob der Rest des wirksamen Wasserstoffes zur Reduction von Bleioxyd verbraucht wird, lässt sich nicht bestimmen. Es kann nämlich auch ein noch grösserer Theil des wirksamen Wasserstoffes zur Reduction von Bleisulfat dienen, während gleichzeitig durch die oben nachgewiesene Sulfatbildung aus Bleioxyd SO_3 wieder gebunden wird. Die der freiwerdenden SO_3 äquivalenten Wasserstoffmengen geben nur diejenigen Quantitäten, welche mindestens zur Reduction von Sulfat verbraucht

werden. Daher ist es auch unbestimmt, ob in der I. Periode Sulfat oder Oxyd reducirt wird. Im Ganzen, insbesondere aber in den späteren Perioden, ist jedoch die Reduction von Bleisulfat die weitaus überwiegende Reaction.

§. 14. Fasst man die nachgewiesenen Reactionen zusammen, so kann der chemische Vorgang, welcher die Ladung der negativen Platte begleitet, in folgender Weise beschrieben werden:

Das in der Platte befindliche Bleioxyd wird in Sulfat verwandelt. Der elektrolytische Wasserstoff reducirt das Bleisulfat unter Bildung von Schwefelsäure. Das frischreducirte Blei zersetzt dagegen die Schwefelsäure unter Freimachung von Wasserstoff und Bildung von Sulfat. Die Ladung wird so lange fortschreiten können, bis zwischen den beiden reciproken Processen ein stationärer Zustand hergestellt ist.
