

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Theorie des Bleiaccumulators

Dolezalek, Friedrich

Halle a. S., 1901

II. Thermodynamische Theorie der Stromerzeugung

Neuerdings ist in dem Laboratorium von Prof. Elbs das Bleidisulfat und ein Doppelsalz desselben dargestellt worden. Das Salz zersetzt sich auch, ebenso wie das isomere Bleipersulfat, beim Übergießen mit Wasser momentan in Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, wie Elbs auf der VI. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft vorgeführt hat. Die Darstellung des Bleidisulfates¹⁾ ist jedoch nicht unter Bedingungen erfolgt, wie sie im Accumulator vorhanden sind, so dass diese hochinteressanten chemischen Untersuchungen, wie Nernst²⁾ hervorgehoben hat, einen Schluss auf die Vorgänge im Bleiaccumulator nicht zulassen.

Der Energieverlust, welcher mit dem Zerfall des Bleidisulfates verbunden ist, liesse sich leicht durch Messung der Wärmemenge bestimmen, welche beim Übergießen von 1 g-Mol. Bleidisulfat mit Accumulatorsäure frei wird. Da der Temperaturkoeffizient des Accumulators sehr klein ist, würde diese einfache calorimetrische Messung den Energieverlust in Volt auszudrücken erlauben, welcher im Accumulator auftreten müsste, wenn sich der chemische Prozess in der angegebenen Weise abspielen würde. Eine derartige Messung wird sehr wahrscheinlich mehrere Hundertstel oder gar Zehntel Volt ergeben, was aus der Schnelligkeit, mit welcher die Zersetzung vor sich geht, zu schliessen ist. Ein derartiger Energieverlust ist aber mit der absoluten Reversibilität des Accumulators bei schwachen Stromdichten unvereinbar.

II.

Thermodynamische Theorie der Stromerzeugung.

Wie wir im vorigen Kapitel sahen, wird in einem Accumulator die elektrische Energie nicht als solche selbst aufgespeichert, sondern in Form von potentieller chemischer Energie, welche bei Stromabgabe erst wieder in elektrische Energie umgesetzt werden muss. Wir haben uns daher zunächst mit den Gesetzen zu beschäftigen, welche die Umwandlung chemischer Energie in elektrische und umgekehrt bestimmen. Die gesamte Energieänderung, welche einen chemischen Prozess begleitet, ist bekanntlich durch die Reaktionswärme gegeben. Lassen wir die Reaktion anstatt im Calorimeter in einem galvanischen Element (und ein solches ist der geladene Accumulator) sich abspielen, so erhalten wir eine gewisse Menge elektrischer Energie, welche wir quantitativ in Arbeit umsetzen können, die uns also sogenannte „freie

1) Leider fehlen zur Zeit noch genauere Angaben.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. VI, p. 46. 1899.

Energie“ im Helmholtz'schen Sinne dieses Wortes darstellt. Nun besteht zwischen der Wärmetönung U eines Vorganges und der Änderung an freier Energie (maximaler Arbeit) A nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie die Beziehung:

$$A = U + T \frac{\partial A}{\partial T} \dots \dots \dots (2)$$

worin T die absolute Temperatur und daher $\frac{\partial A}{\partial T}$ den Temperaturkoeffizienten der Arbeitsfähigkeit des Systems bedeutet. Beziehen wir die Wärmetönung, wie üblich, auf 1 g-Äquivalent reagierender Substanz, so haben wir für A die elektrische Energie zu setzen, welche dem Umsatz von 1 g-Äquivalent entspricht, also, wenn E die elektromotorische Kraft des Accumulators bedeutet:

$$A = 96\,540 \cdot E \text{ Volt-Coulomb.}^1)$$

Beachten wir, dass 1 Volt-Coulomb äquivalent 0,239 g-cal. ist, so ergibt der zweite Hauptsatz für die Beziehung zwischen Wärmetönung und elektromotorischer Kraft die Gleichung:

$$E = \frac{U}{23\,073} + T \frac{\partial E}{\partial T} \text{ Volt} \dots \dots \dots (3)$$

Diese von v. Helmholtz im Jahre 1882 entwickelte Gleichung erlaubt aus der Wärmetönung der stromliefernden Reaktion und dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft diese letztere zu berechnen, oder aus E und U den Temperaturkoeffizienten zu ermitteln. Sie hat seither zahlreiche Anwendungen und Bestätigungen erfahren.

Wir wollen dieselbe auf den Accumulator zunächst in einem möglichst einfachen Falle anwenden. Wie wir in dem Kapitel: „Temperatur-Koeffizient“ sehen werden, wird bei einer Säuredichte von 1,044 (15° C.) (0,70 g-Mol. H_2SO_4 pro Liter) die elektromotorische Kraft des Accumulators unabhängig von der Temperatur, es ist also in diesem Falle $\frac{\partial E}{\partial T} = 0$. Für die genannte Säuredichte (jedoch nur für diese) gilt daher die einfache Beziehung (Thomson'sche Regel):

$$E = \frac{U}{23\,073} \text{ Volt} \dots \dots \dots (4)$$

worin für U die auf 1 g-Äquivalent bezogene Wärmetönung unserer Reaktionsgleichung:



einzusetzen ist. Die Bestimmung des Wärmewertes U dieser Reaktion verdankt man wiederum dem auf dem Gebiete der Accumulatortheorie so verdienstvollen Forscher Fr. Streintz²⁾ und dem französischen Physiker

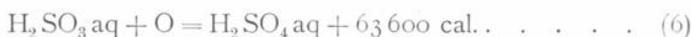
1) Da nach dem Faraday'schen Gesetz 96 540 Coulomb 1 g-Äquivalent chemischer Substanz umsetzen.

2) Wied. Ann. 53, p. 698. 1894.

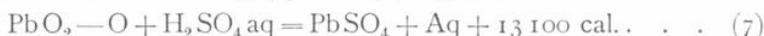
Tscheltzow.¹⁾ Von den genannten Forschern ist auch zuerst die elektromotorische Kraft des Accumulators mittels obiger Gleichung berechnet worden. Da die Reaktion der festen Stoffe Bleisuperoxyd und Blei sehr langsam verläuft, ist eine direkte calorimetrische Bestimmung der Reaktionswärme nicht ausführbar, man muss die Reaktion auf einem Umwege leiten. Streintz bestimmte zu diesem Zwecke die Reduktionswärme des Bleisuperoxydes durch ein Gemisch von wässriger schwefliger Säure und Salzsäure, wobei das Superoxyd in Sulfat übergeht. Die Wärmetönung dieser Reaktion ergab sich zu:



Nun beäuft sich die Oxydationswärme der schwefligen Säure nach Thomsen²⁾ zu:



Die Subtraktion von Gleichung (5) und (6) ergibt:



Für die Oxydation des Bleies zu Bleioxyd und Neutralisation des Oxydes zu Sulfat fand Thomsen den Wärmewert:



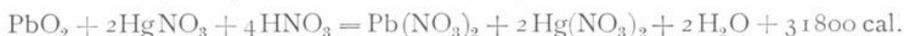
woraus sich durch Addition mit Gleichung (7) schliesslich die Wärmetönung der Accumulatorreaktion ergibt zu:



Tscheltzow hat gleichfalls die Reduktionswärme des Bleisuperoxydes durch schweflige Säure (jedoch gasförmige) gemessen und gefunden:



Ausserdem bestimmte er die Oxydationswärme des Merkuronitrates durch Bleisuperoxyd und erhielt:



Aus diesen Zahlen berechnet sich die Bildungswärme des Bleisuperoxydes zu:



während sich aus den Messungen von Streintz ergibt:



Die Wärmetönung der Accumulatorreaktion ist daher nach den Messungen von Tscheltzow etwas höher als der Streintz'sche Wert und beträgt 88800 cal. Es ist noch zu beachten, dass die oben verwendeten thermochemischen Daten von Thomsen sich auf sehr verdünnte Schwefelsäure (1 Mol. H_2SO_4 auf ca. 400 Mol. H_2O) beziehen. Wollen wir die elektromotorische Kraft für eine bestimmte Säurekonzentration berechnen, so haben wir noch die Verdünnungswärme der Schwefelsäure in Rechnung

1) Compt. rend. 100, p. 1458. 1885.

2) Thermochemische Untersuchungen.

zu bringen. Für eine Säuredichte von 1,044, für welche die einfache Beziehung (4) gültig ist, haben wir in Abzug zu bringen eine Verdünnungswärme von

$$2(\text{H}_2\text{SO}_4, 78 \text{H}_2\text{O}) = 2(\text{H}_2\text{SO}_4, 400 \text{H}_2\text{O}) + 1056 \text{ cal.}$$

Es wird folglich:

$$2U = 85700 \text{ cal. bez. } 87700 \text{ cal.}$$

und daher die elektromotorische Kraft des Accumulators nach Gleichung (4)

$$E = 1,86 \text{ Volt (Streintz),}$$

$$E = 1,90 \text{ Volt (Tscheltzow),}$$

während die Messung für diese Säuredichte den hiermit vorzüglich übereinstimmenden Wert von 1,89 bis 1,90 Volt ergibt (vergl. Kapitel IV).

Eine Berechnung der elektromotorischen Kraft des Accumulators bei der gebräuchlichen Säuredichte von 1,15 ($1 \text{H}_2\text{SO}_4 + 21 \text{H}_2\text{O}$) ist nicht mittels Gleichung (4), sondern nur mit Hilfe von Gleichung (3) ausführbar, da in diesem Fall das Glied $T \frac{\partial E}{\partial T}$ bereits einen beträchtlichen Wert besitzt. Für die Verdünnungswärme der Schwefelsäure haben wir bei dieser Konzentration den erheblich grösseren Wert von 1600 cal. in Abzug zu bringen, es ergibt sich dann: $2U = 85200 \text{ cal. bzw. } 87200 \text{ cal.}$, $T = 290$, $\frac{\partial E}{\partial T} = + 0,4 \cdot 10^{-3}$ (vergl. Kapitel VI), woraus sich eine elektromotorische Kraft berechnet von:

$$E = 1,96 \text{ bzw. } 2,01 \text{ Volt,}$$

während die wirkliche (beobachtete) elektromotorische Kraft 1,99 bis 2,01 Volt beträgt.

Als drittes Beispiel sei eine Berechnung für sehr verdünnte Säure von 0,01 g-Mol. H_2SO_4 pro Liter durchgeführt, bei welcher die elektromotorische Kraft nur 1,66 Volt (18°C.) beträgt. Bei dieser Säurekonzentration haben wir zu obigen thermochemischen Daten noch eine Verdünnungswärme von 1088 cal. hinzuzufügen. Es ist daher zu setzen: $2U = 87900 \text{ cal. bzw. } 89900 \text{ cal.}$, $\frac{\partial E}{\partial T} = \text{ca. } - 0,001$ (vergl. Kapitel VI), woraus sich mittels Gleichung (3) ein Wert von 1,63 Volt ergibt, was in Anbetracht der Unsicherheit des Wertes von $\frac{\partial E}{\partial T}$ mit der gemessenen elektromotorischen Kraft genügend übereinstimmt. In diesem Falle beträgt das Glied $T \frac{\partial E}{\partial T}$ bereits $- 0,29$ Volt, eine Berechnung aus der Wärmetönung allein nach Gleichung (4) würde also einen total unrichtigen Wert liefern. Obgleich die Wärmetönung mit der Verdünnung der Säure ansteigt, nimmt doch die elektromotorische Kraft stark ab.

Die Thatsache, dass die auf rein energetischem Wege aus der Reaktionswärme berechneten elektromotorischen Kräfte mit den wirklich beobachteten so vorzüglich übereinstimmen, ist, wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt, ein einwandsfreier Beweis, dass die chemischen Vorgänge im Bleiaccumulator nur die durch unsere Fundamentalgleichung (1) dargestellten und keine anderen sein können. Man findet häufig die Ansicht vertreten, dass die Sulfatbildung nur an der Bleischwamm-elektrode primär (stromliefernd) erfolgt, an der Superoxydelektrode jedoch erst sekundär durch Einwirkung der Schwefelsäure auf primär entstandenes Oxyd. Gleichung (3) erlaubt diese Ansicht auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Geht der Entladungsprozess in der erwähnten Weise vor sich, so entspricht demselben eine Wärmetönung, welche um den Wert:



kleiner ist als die oben angegebene. Die elektromotorische Kraft berechnet sich dann zu 1,32 Volt anstatt zu 1,9 Volt. Die Möglichkeit einer primären einseitigen Sulfatbildung ist daher ausgeschlossen.

Das Glied $T \frac{\partial E}{\partial T}$ in Gleichung (3) wird die sekundäre oder latente Wärme eines galvanischen Elementes genannt, da es die Wärmemenge darstellt, welche das arbeitende Element der Umgebung entzieht, bezw. an diese abgibt, je nach ihrem Vorzeichen. In dem Bleiaccumulator ist bei der gebräuchlichen Säurekonzentration die elektrische Energie grösser als die Wärmetönung und daher $\frac{\partial E}{\partial T}$ positiv, woraus weiter folgt, dass der Accumulator bei Entladung unter Wärmeabsorption und bei Ladung unter Wärmeentwicklung arbeiten muss, wie auch direkte Temperaturmessungen von Duncan erwiesen haben. Wie sich in dem Kapitel über den Temperaturkoeffizienten zeigen wird, findet bei verdünnter Säure gerade das Umgekehrte statt.

Genaue quantitative Messungen der sekundären Wärme des Accumulators sind von Streintz¹⁾ ausgeführt. Eine kleine Zelle mit aus Tudor-Platten geschnittenen Elektroden von $9,3 \times 1,6$ qcm Plattengrösse wurde in das Reagierglas eines Bunsen'schen Eis calorimeters gesetzt und mit schwachem Strom von konstanter Stärke geladen und entladen und die dabei entwickelten Wärmemengen bestimmt. Die Wärmeentwicklung bei der Entladung setzt sich dann zusammen aus der Differenz der in dem Element frei werdenden Joule'schen Wärme und der sekundären Wärme und diejenige bei der Ladung aus Summe von Joule'scher und sekundärer Wärme. Bezeichnen wir die letztere Wärme mit S , die Stromstärke mit i und den möglichst klein zu wählenden inneren Widerstand der Zelle

1) Wied. Ann. 49, p. 564. 1893.

mit w , so wird in dem Accumulator bei Entladung eine Wärmemenge von

$$q = i^2 w - Si \text{ Watt-sec.}$$

und bei der Ladung eine Wärmemenge von

$$q' = i^2 w + Si \text{ Watt-sec.}$$

entwickelt. Den Einfluss der Joulschen Wärme können wir mit Streitz leicht dadurch zum Verschwinden bringen, dass wir w und i möglichst klein wählen und die Wärmeentwicklung sowohl bei Ladung als auch bei Entladung messen. Wird die Stromstärke i in beiden Fällen gleich gross genommen, so ergibt sich für S die Gleichung:

$$S = \frac{1}{2i} (q' - q) = T \frac{\partial E}{\partial T}$$

Die Resultate der Streitz'schen Untersuchung sind in folgender Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Säure- dichte	E Volt	Strom- stärke i Amp.	Wärmeentwicklung Watt-sec.		Ver- suchs- dauer	Sek. Wärme S . Watt-sec.	
			Entladung q	Ladung q'		ge- messen	be- rechnet
1,155	1,99	0,100	0,0040	0,0228	61 Min.	0,094	0,089
1,153	1,99	0,0678	0,00159	0,0137	120 „	0,089	0,086
1,237	2,07	0,0729	0,00547	0,01225	60 „	0,046	0,041

Die letzte Kolumne enthält die aus dem Temperaturkoeffizienten (vergl. Kapitel VI) berechneten Werte der sekundären Wärme. Die Übereinstimmung derselben mit den calorimetrischen Messungen ist in Anbetracht der geringen Wärmemengen, um welche es sich hier handelt, sehr zufriedenstellend. Leider beziehen sich diese Messungen nur auf konzentriertere Säuren. Es wäre wohl sehr interessant, eine Bestimmung der sekundären Wärme bei sehr verdünnter Säure auszuführen, da dieselbe dann, wie sich unten zeigen wird, ausserordentlich grosse, und zwar negative Werte annimmt. Es können jedoch derartige Messungen nur mit äusserst geringen Stromdichten ausgeführt richtige Resultate ergeben, da sonst an den Elektroden starke Konzentrationsänderungen der Säure auftreten, welche bei ihrem Ausgleich bedeutende Wärmemengen entwickeln. Der hierdurch bedingte Fehler wird bei derartigen calorimetrischen Messungen oft erheblich grösser sein als der durch den inneren Widerstand verursachte.

Weitere Anwendungen der Thermodynamik auf den Bleiaccumulator werden wir in den Kapiteln IV, V, VI und VII kennen lernen.