

# **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

## **Die Theorie des Bleiaccumulators**

**Dolezalek, Friedrich**

**Halle a. S., 1901**

VI. Der Temperaturkoeffizient

## VI.

**Der Temperaturkoeffizient.**

Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Bleiaccumulators von der Temperatur ist zuerst von G. Meyer<sup>1)</sup> untersucht worden und zwar an einem Planté-Element bei den Säurekonzentrationen von 12,3, 27,8 und 45 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach diesen Versuchen ergab sich die elektromotorische Kraft als unabhängig von der Temperatur.

Eine weitere sehr umfangreiche Untersuchung über diesen Gegenstand verdankt man F. Streintz<sup>2)</sup>, welcher durch eine grosse Zahl sorgfältig ausgeführter Messungen erwies, dass der Temperaturkoeffizient zwar sehr klein, aber dennoch gut bestimmbar ist. Zur Messung wurden kleine Zellen mit aus Tudor-Platten geschnittenen Elektroden verwandt, welche in einem Wasserbade erwärmt wurden. Von fünf zu fünf Grad bestimmte Streintz durch ein Galvanometer die elektromotorische Kraft und berechnete hieraus den Temperaturkoeffizienten. Derselbe war stets positiv und innerhalb der Säuredichten von 1,144 bis 1,173 darstellbar durch die Parabelgleichung:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 357 \cdot 10^{-6} - 0,64 (E - 1,998)^2.$$

Bei einer Säuredichte von 1,160 (22 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erreicht der Koeffizient mit einem Werte von  $3,41 \cdot 10^{-4}$  Volt ein Maximum.

In untenstehender Tabelle 12 sind die Messungsergebnisse von Streintz wiedergegeben und zwar enthält die erste Kolumne die bei  $10^0$  C. gemessene elektromotorische Kraft, die zweite die beobachteten Temperaturkoeffizienten und die dritte die mittels obiger empirischen Formel berechneten Werte.

Tabelle 12.

$E$ beobachtet	$10^6 \frac{\partial E}{\partial T}$ beobachtet	$10^6 \frac{\partial E}{\partial T}$ berechnet
1,9223	140	—
1,9828	228	213
1,9860	274	265
1,9920	333	335
2,0031	335	341
2,0072	312	305
2,0084	285	293
2,0090	279	280
2,0105	255	265
2,0779	130	—
2,2070	73	—

1) Wied. Ann. 33, p. 278. 1888.

2) Wied. Ann. 46, p. 449. 1892.

Gleichzeitig ergab sich das Resultat, dass der Temperaturkoeffizient zwischen 10 und 70 Grad unabhängig von der Temperatur, die elektromotorische Kraft also eine lineare Funktion der Temperatur ist.

Wir wollen jetzt versuchen, uns theoretisch über die Variation des Temperaturkoeffizienten Rechenschaft zu geben.

Wie wir in Kapitel II sahen, liefert der zweite Wärmesatz für die Beziehung zwischen Temperaturkoeffizient, elektromotorischer Kraft und Reaktionswärme die Gleichung:

$$E = \frac{U}{23073} + T \frac{\partial E}{\partial T}.$$

Für den Temperaturkoeffizienten ergibt sich hieraus unmittelbar:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{E}{T} - \frac{U}{23073 T} \quad \dots \quad (43)$$

Die Reaktionswärme  $U$  variiert bei verschiedenen Säuredichten nur infolge der verschiedenen Werte, welche die Verdünnungswärme der Schwefelsäure annimmt. Die Gröfse  $U$  setzt sich daher zusammen aus einem konstanten Teil und den jeweiligen Werten von  $Q$  und  $Q'$  (vergl. Seite 31). Gleichung 43 erhält dann die Form:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{E}{T} + \frac{Q - Q'}{23073 T} - \text{Konst.} \quad \dots \quad (44)$$

Mittels dieser Gleichung lassen sich die relativen Werte des Temperaturkoeffizienten bei verschiedenen Säuredichten berechnen, jedoch nur in roher Annäherung, da geringe Fehler der  $Q$ -Werte natürlich einen grossen Einfluss ausüben. Auch gilt dieselbe, ebenso wie die ihr zu Grunde liegenden Gleichungen (16) und (17) nur für konzentrierte Säuren.

Bei sehr geringen Säurekonzentrationen wird die Verdünnungswärme der Schwefelsäure verschwindend klein<sup>1)</sup>, so dass  $U$  einen von der Konzentration unabhängigen Wert annimmt. Ausserdem ist für verdünnte Säuren die elektromotorische Kraft durch die Säurekonzentration  $c$  (g-Mol pro Liter) bestimmt nach der Gleichung (Seite 36):

$$E = 1,92 + 0,15 \log^{10} c.$$

Hieraus ergibt sich mittels Gleichung (43) für den Temperaturkoeffizienten bei 18° C. ( $T = 291$ ) die Beziehung:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 0,52 \log^{10} c + \text{Konst. Millivolt} \quad \dots \quad (45)$$

Diese Gleichung gilt für das Konzentrationsgebiet von  $c = 0,1$  bis  $c = 0,0005$ . Dieselbe lehrt, dass der Temperaturkoeffizient unterhalb der von Streintz untersuchten Säurekonzentrationen sehr schnell auf Null herabfallen muss und bei kleinen Werten von  $c$  grosse negative Beträge annehmen wird. Um diese Folgerungen der Theorie zu prüfen,

1) Gesetz der Thermoneutralität verdünnter Lösungen.

habe ich die Untersuchungen von Streintz fortgesetzt und die Messungen auf das ganze mögliche Konzentrationsgebiet ausgedehnt. Zu diesem Zweck wurde eine kleine, aus chemisch reinen Materialien hergestellte Zelle mit Säuren verschiedener Konzentration gefüllt und die elektromotorische Kraft bei  $0^{\circ}$  und  $24^{\circ}$  C. bestimmt, nachdem die Zelle sich 6 Stunden auf der betreffenden Temperatur befunden hatte und die Spannung sich nicht mehr veränderte. Durch eine nach jeder Messung ausgeführte Titration der Accumulatorsäure wurde geprüft, ob sich die Konzentration durch freiwillige Entladung geändert hatte. War dies der Fall (was bei den sehr verdünnten Säuren unvermeidlich ist), so wurde die Messung bei  $0^{\circ}$  C. mittels des bei dieser Temperatur genau bekannten Säurekoeffizienten korrigiert.

Die Resultate enthält Fig. 4.

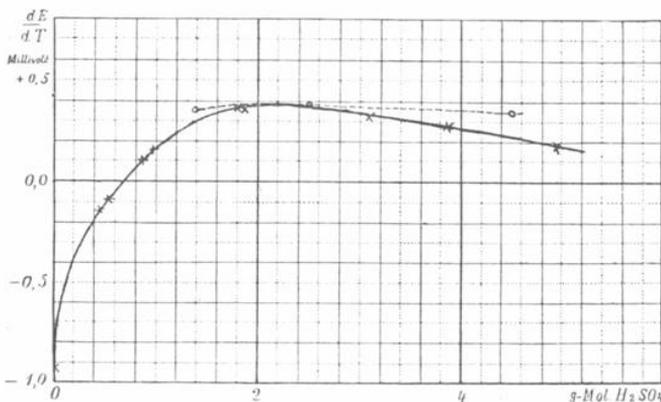


Fig. 4.

Der Gleichung (45) entsprechend fällt der Temperaturkoeffizient unterhalb  $c=2$  schnell herab. Bei einer Säurekonzentration von  $0,70$  g-Mol  $H_2SO_4$  pro Liter wird die elektromotorische Kraft unabhängig von der Temperatur und nimmt bei sehr verdünnten Säuren mit steigender Temperatur stark ab. Der Temperaturkoeffizient besitzt also je nach der Säuredichte sowohl positive, wie negative Werte. Das von Streintz aufgefundene Maximum des Temperatureinflusses kommt auch in den obigen Messungen klar zum Ausdruck. Die absoluten Werte des Temperaturkoeffizienten sind jedoch teilweise erheblich grösser als die von Streintz gefundenen (Tab. 12), was sich dadurch erklärt, dass Streintz die Messung direkt nach der Erwärmung vornahm, während die obigen Werte erhalten wurden, nachdem die Zelle sich längere Zeit auf der betreffenden Temperatur befunden hatte.

Berechnet man mittels Gleichung (44) aus der Verdünnungswärme der Schwefelsäure die Veränderung des Temperaturkoeffizienten bei kon-

zentrierteren Säuren, so erhält man die punktiert gezeichnete Kurve. Das Maximum des Temperaturkoeffizienten ist auch hier deutlich ausgeprägt. Mit zunehmender Konzentration fallen jedoch die berechneten Werte erheblich langsamer ab als die gemessenen, was sehr wahrscheinlich dadurch verursacht wird, dass der direkte Säureangriff auf den Bleischwamm mit zunehmender Temperatur stark ansteigt und daher die bei höherer Temperatur gemessenen elektromotorischen Kräfte zu klein ausfallen. Die in Fig. 4 wiedergegebenen Messungen lassen auch einige Schlüsse betreffs der thermischen Vorgänge im Accumulator zu. Während eine mit Säure von der gebräuchlichen Dichte (1,15) gefüllte Zelle sich dem positiven Temperaturkoeffizienten entsprechend bei Ladung erwärmt und bei Entladung abkühlt, wie dies die kalorimetrischen Messungen von Streintz (Kap. II) erwiesen haben, arbeitet dagegen ein Accumulator mit Säure, deren Dichte unter 1,044 liegt, bei Ladung unter Wärmeabsorption und bei Entladung unter Wärmeentwicklung. Bei einer Säurekonzentration von 0,70 g-Mol  $H_2SO_4$  pro Liter wird Wärme von der Umgebung weder aufgenommen, noch an diese abgegeben.

Bestimmt man die Wärmeentwicklung in einer arbeitenden Zelle, die sogenannte sekundäre Wärme, so lässt sich daraus der Temperaturkoeffizient berechnen. Leider sind derartige Messungen bei Verwendung verdünnter Säuren noch nicht ausgeführt worden, für konzentriertere Lösungen liegen jedoch einige Bestimmungen von Streintz vor, welche bereits in Kap. II erörtert wurden. Berechnet man aus den gemessenen sekundären Wärmen den Temperaturkoeffizienten, so erhält man die in Tabelle 13 enthaltenen Werte, welche in Anbetracht der vielen Fehler,

Tabelle 13.

Säuredichte	Sek. Wärme Watt-sec.	berechnet	$\frac{\partial E}{\partial T}$ (Millivolt)	
			Streintz	gemessen Verfasser
1,155	0,094	0,35	0,33	0,36
1,153	0,089	0,32	0,32	0,37
1,237	0,046	0,17	0,15	0,25

denen derartige Messungen unterliegen, die obigen Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten ausreichend genau bestätigen.

Streintz fand, wie erwähnt, dass die elektromotorische Kraft eine lineare Funktion der Temperatur ist. Das Gleiche gilt auch noch für hoch verdünnte Säure, wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, welche die Veränderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur bei einer Säurekonzentration von etwa 0,0005 g-Mol  $H_2SO_4$  pro Liter darstellt. Ein Blick auf diese Figur zeigt gleichzeitig, dass man bei Verwendung sehr verdünnter

Säure aus dem Accumulator ein sehr wirksames Thermoelement machen kann, indem man zwei mit solcher Säure gefüllte Batterien gegeneinander schaltet und die eine auf einer niedrigen Temperatur von vielleicht  $10^{\circ}\text{C}$ ., die andere dagegen auf einer höheren von z. B.  $100^{\circ}\text{C}$ . erhält. Man gewinnt dann eine beliebig verwendbare Spannung von  $0,6$  Volt pro Zelle. Ist die kalte Batterie entladen, so ist die warme aufgeladen und man braucht jetzt nur die erstere zu erwärmen und die letztere abzukühlen, um das System zu befähigen, auf Kosten der zugeführten Wärme von neuem wieder Strom zu liefern u. s. w. Selbstverständlich ist ein mit so verdünnter Säure gefüllter Accumulator kein technisch brauchbarer Apparat. Es ist jedoch wohl möglich, dass sich der hohe Temperaturkoeffizient

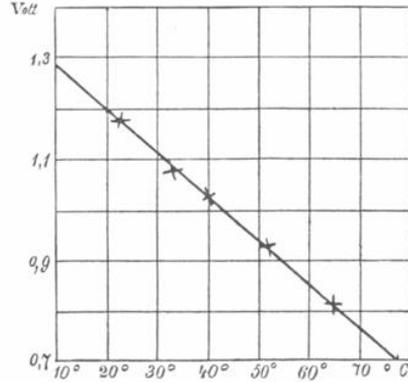


Fig. 5.

auch mit einem geeigneten, praktisch verwendbaren Elektrolyten wird erzielen lassen. Das Bleisuperoxyd-Blei-Element wäre dann nicht nur ein vorzüglicher Accumulator, sondern gleichzeitig auch ein ausgezeichnete Stromgenerator, welcher die Dampfmaschine zur Elektrizitätserzeugung entbehrlich machen würde.

## VII.

### Einfluss des äusseren Druckes.

Der Einfluss des äusseren Druckes auf die elektromotorische Kraft des Accumulators ist nur sehr gering und daher praktisch ohne Bedeutung. Da jedoch häufig versucht worden ist, durch Anwendung starken Druckes die elektromotorische Kraft oder Kapazität künstlich zu steigern, so soll die einfache Rechnung hier ausgeführt werden, welche lehrt, dass man sich dabei auf falschem Wege befindet.

Um zunächst die Änderung der elektromotorischen Kraft zu ermitteln, welche sich durch Erhöhung des auf der Zelle lastenden Druckes herbeiführen lässt, wollen wir uns zwei Accumulatoren mit ihren Polen gegeneinander (die gleichnamigen Polen verbunden) geschaltet denken. Die Zellen seien bezüglich der Säuredichte, Temperatur u. s. w. vollkommen identisch, nur laste auf Accumulator 1 ein Druck  $p_1$ , auf Accumulator 2 dagegen ein grösserer Druck  $p_2$ . Ist nun die elektromotorische