

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Theorie des Bleiaccumulators

Dolezalek, Friedrich

Halle a. S., 1901

VII. Einfluss des äusseren Druckes

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°C ., die andere dagegen auf einer höheren von z. B. 100°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

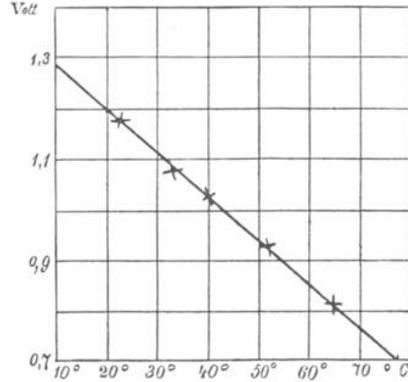


Fig. 5.

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

Kraft des Accumulators 2 (E_2) grösser als diejenige des Accumulators 1 (E_1), so können wir den gegeneinander geschalteten Zellen elektrischen Strom (Energie) entnehmen, welcher erzeugt wird durch die Differenz der elektromotorischen Kräfte ($E_2 - E_1$). Lassen wir den Schliessungskreis eine Strommenge von 96540 Coulomb passieren, die dem Umsatz von $\frac{1}{2}$ g-Mol Pb und PbO_2 entspricht, so erhalten wir im äusseren Kreise eine beliebig verwendbare Arbeit von:

$$A_1 = 96540 (E_2 - E_1) \text{ Voltcoulomb.}$$

Hierbei wird Accumulator 2 entladen und Accumulator 1 mit derselben Strommenge aufgeladen; es werden mithin in Accumulator 2 dieselben chemischen Stoffe verbraucht bzw. gebildet, welche in Accumulator 1 gebildet bzw. verbraucht werden. Wir können daher den Anfangszustand der Zellen leicht wieder herstellen, indem wir die in Accumulator 1 gebildeten $\frac{1}{2}$ g-Mol Pb , $\frac{1}{2}$ g-Mol PbO_2 und 1 g-Mol H_2SO_4 nach Accumulator 2 bringen und die dort gebildeten 1 g-Mol PbSO_4 und 1 g-Mol H_2O nach Accumulator 1 schaffen (z. B. durch isotherme Destillation, Osmose u. dergl.), was ohne den geringsten Arbeitsaufwand möglich ist, da die Stoffe sich in beiden Zellen in gleicher Konzentration befinden sollen. Die Arbeit der bei Stromlieferung sich abspielenden chemischen Reaktionen ist daher in Summa Null und es bleibt als Äquivalent für die gewonnene elektrische Energie nur die Arbeit übrig, welche der äussere Druck in den Zellen geleistet hat.

Bezeichnen wir mit Δv die Volumenänderung, welche bei dem Umsatz von $\frac{1}{2}$ g-Mol aktiver Masse im Accumulator stattfindet, so wird in Accumulator 2 eine Arbeit von $p_2 \Delta v$ gewonnen, in Accumulator 1 dagegen eine Arbeit von $p_1 \Delta v$ verbraucht. Wird v in Litern, p in Atmosphären gemessen, so ist die vom äusseren Druck zur Stromerzeugung aufgewandte Arbeit:

$$A_2 = (p_2 - p_1) \Delta v \text{ Literatmosphären.}$$

Da nun eine Literatmosphäre äquivalent 101,3 Voltcoulomb ist, so folgt:

$$A_2 = 101,3 (p_2 - p_1) \Delta v \text{ Voltcoulomb}$$

und die Gleichung der elektrischen und mechanischen Energie ergibt ($A_1 = A_2$)

$$E_2 - E_1 = 1,04 \cdot 10^{-3} (p_2 - p_1) \Delta v \text{ Volt. (46)}$$

Es ist noch die Volumenänderung Δv zu berechnen. Die Dichten und Volumina der in Frage kommenden Stoffe sind in Tabelle 14 angegeben.

Aus diesen Zahlen ergibt sich das Volumen der aktiven Stoffe vor der Reaktion (Stromentnahme) zu 58,37 ccm und nach der Reaktion zu 66,7 ccm, die Volumenänderung beträgt daher:

$$\Delta v = -8,3 \cdot 10^{-3} \text{ Liter.}$$

Bei der Entladung des Accumulators findet also ein Wachsen des Volumens, bei Ladung dagegen eine Verringerung desselben statt, und zwar beträgt die Änderung pro Amp.-Stunde 0,3 ccm.

Tabelle 14.

| | Dichte | Volumen | |
|--------------------------------|--------------------|-----------|-------|
| | | von | ccm |
| Pb | 11,38 | 1/2 g-Mol | 9,10 |
| PbO ₂ | 8,91 | " " | 13,41 |
| PbSO ₄ | 6,23 | 1 g-Mol | 48,7 |
| H ₂ SO ₄ | 2,73 ¹⁾ | " " | 35,86 |
| H ₂ O | 1,00 | " " | 18 |

Die spezifischen Gewichte der in obiger Tabelle enthaltenen Stoffe variieren ziemlich stark, so dass die Berechnung von Δv etwas fehlerhaft wird. Ich habe daher für 20 prozentige Säure die Volumenänderung bei Stromentnahme direkt gemessen, indem ich einen kleinen Accumulator (Fig. 6) in ein Glasgefäss einschloss und an einem kalibrierten Rohr *R* die Volumenzunahme ablas, welche nach Entnahme von 1 Amp.-Std. in der Zelle eintrat. Während des Versuches befand sich der Apparat in einem grossen Wasserbad von konstanter Temperatur. Es ergab sich eine Volumenzunahme von 0,42 ccm pro entladene Amp.-Std. Der genauere Wert von Δv beträgt daher:

$$\Delta v = -11 \cdot 10^{-3} \text{ Liter.}$$

Fügt man diesen Wert in obige Gleichung ein, so wird:

$$E_2 - E_1 = -11,4 \cdot 10^{-6} (p_2 - p_1) \text{ Volt} \quad (47)$$

Eine Erhöhung des äusseren Druckes bewirkt mithin keine Steigerung, sondern eine Abnahme der elektromotorischen Kraft, und zwar von 0,0011 Volt pro 100 Atmosphären Drucksteigerung. Die Änderung der elektromotorischen Kraft durch Druck ist von Gilbault²⁾ für verschiedene galvanische Elemente gemessen worden. Für den Accumulator ergab sich in guter Übereinstimmung mit obiger Berechnung bei Verwendung 8,8 prozentiger Säure eine Abnahme der elektromotorischen Kraft von 0,0012 Volt pro 100 Atmosphären Druck-erhöhung.

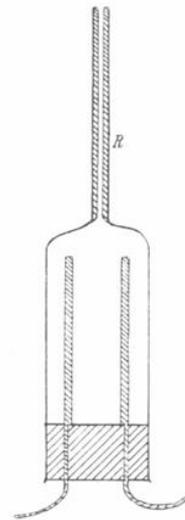


Fig. 6.

1) Dieser Wert stellt die scheinbare Dichte der Schwefelsäure in 20 prozentiger Lösung dar; er ist so hoch, da beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser eine starke Volumenkontraktion stattfindet.

2) Compt. rend. 113 p. 465, 1891.

