

einem Gemisch von je 55 mg Saccharin und Dulcin, also in Summa mit 110 mg Süßstoffgemisch erreichen. Durch Auflösung von 535 mg Saccharin oder 1430 mg Dulcin im Liter erreicht man die Süßigkeit einer 10 % igen Zuckerlösung. Dieselbe Wirkung soll mit einem Gemisch von 280 mg Saccharin und 120 mg Dulcin, also im ganzen mit 400 mg Süßstoffgemisch erzielt werden.

Die physiologische „Messung der Süßkraft künstlicher Süßstoffe“ beschreibt Richard Pauli<sup>35)</sup> ausführlich in einer, in der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München ausgeführten Arbeit. Sein nunmehr in der Psychotechnik angewandtes Verfahren wird so geübt, daß mit einer als Standardlösung dienenden 2 % igen Zuckerlösung neun Saccharinlösungen verglichen werden, deren schwächste 8 mg Süßstoff enthält, wogegen die folgende immer um je 9 mg Saccharin mehr enthält als die unmittelbar vorangehende, so daß die letzte Lösung eine Konzentration von 80 mg pro Liter aufweist. Nun wird von einer großen Reihe von Versuchspersonen jede der Vergleichslösungen zweimal unter Umkehrung der Reihenfolge mit der Standardlösung verglichen. Die Lösungen werden gleichmäßig für alle Beobachter nach dem Kommando des Versuchsleiters gekostet, so daß auf diese Weise alle konstanten und variablen Beobachtungsfehler tunlichst ausgeschaltet erscheinen. Die Versuchsergebnisse werden dann nach den Regeln der experimentellen Psychologie ausgewertet. Die Methode soll sehr zufriedenstellende Resultate ergeben.

Auch in den Veröffentlichungen des vergangenen Jahres finden sich, wie vornehmlich aus der schönen Arbeit von Kaufmann hervorgeht, bemerkenswerte Ansätze zur Entschleierung des Zusammenhanges zwischen Süßstoffcharakter und Konstitution. Freilich ist unsere Erkenntnis auch diesmal dem ersehnten Ziele kaum merklich näher gekommen. Die Auffindung und Charakterisierung „dulcigener Gruppen“ bleibt daher weiterhin Neuland für künftige Forschungstätigkeit.

[A. 42.]

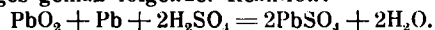
## Der Schwefelsäureverbrauch im Bleiakkumulator.

Von H. CASSEL und F. TÖDT.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Berlin.

(Eingeg. 20./2. 1923.)

Nach den klassischen Untersuchungen von Gladstone und Tribe<sup>1)</sup> besteht der chemische Vorgang im Bleiakkumulator bei der Ladung in der Elektrolyse von Bleisulfat und bei der Entladung in der Umkehrung dieses Vorganges gemäß folgender Reaktion:



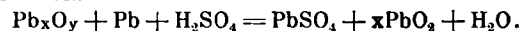
Diese Annahme wird im allgemeinen durch das chemische und thermodynamische Verhalten des Bleiakkumulators gestützt.

Wie Dolezalek<sup>2)</sup> überzeugend nachgewiesen hat, ist der Temperaturkoeffizient der E. M. K. des Bleiakkumulators in bester Übereinstimmung mit der Beobachtung aus der Wärmetönung der Sulfatbildung berechenbar, und ferner die Abhängigkeit der E. M. K. von der Säurekonzentration derart, wie es der zweite Hauptsatz der Thermodynamik unter Voraussetzung eines Säureverbrauchs von zwei Molen verlangt.

Hiernach verschwinden also bei der Entladung zwei Mole Schwefelsäure, und es entstehen zwei Mole Wasser. Diese Forderung der Theorie schien durch die älteren Arbeiten von Gladstone und Tribe<sup>1)</sup>, Aron<sup>3)</sup>, W. Kohlrausch und Heim<sup>4)</sup> und von Liebenow<sup>5)</sup> bestätigt. Alle diese Ergebnisse beruhten auf mehr oder weniger genauer Messung der Dichteänderung der Schwefelsäure. Dagegen fanden Schenek und Farbacky<sup>6)</sup> durch Titration 1,36–1,5 Mole, Pfaff<sup>7)</sup> auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen 1,4–1,8 Mole und neuerdings Smith<sup>8)</sup> 1,7–1,8 Mole Schwefelsäureverbrauch.

Der Umstand, daß von den verschiedensten Autoren ein mit der Sulfattheorie unvereinbarer, zu kleiner Säureumsatz ermittelt wurde, veranlaßte Fery<sup>9–12)</sup> zu weiteren Untersuchungen über die chemischen Vorgänge im Bleiakkumulator. Er gelangte zu der Überzeugung, daß die bisher durchweg anerkannte Meinung unhaltbar sei, und ent-

wickelte eine neue Theorie des Bleiakkumulators, nach welcher die folgende im einzelnen noch unbestimmte Reaktion elektromotorisch wirksam sein soll.



Hierbei erscheint Bleisuperoxyd als intermediäres Entladungsprodukt einer noch höheren Oxydationsstufe des Bleis, während nur die halbe Menge Wasser gebildet wird.

Eine eingehende Prüfung dieser Behauptung, welche voraussetzen muß, daß ein Element der vierten Gruppe des periodischen Systems fünfwertig auftreten kann, nahmen Mac Innes, Adler und Joubert<sup>13)</sup> in Angriff. Sie kontrollierten nochmals den Säureverbrauch durch sehr genaue Messungen mit dem Pyknometer. Dabei kamen in der Tat nur 1,34 bis 1,79 Mole heraus, also Werte, die der älteren Theorie, aber auch der von Fery widersprechen. Außerdem nahmen sie eine neue analytische Untersuchung der Plattensubstanz vor. Das Ergebnis derselben sprach zugunsten der älteren Auffassung.

Zur Klarstellung dieser Widersprüche wurde die vorliegende Arbeit unternommen.

Um die Änderung des Prozentgehaltes der Akkumulatorsäure mit möglicher Bequemlichkeit und doch ohne Verzicht auf äußerste Genauigkeit feststellen zu können, wurde von uns das Rayleighsche Flüssigkeitsinterferometer in der Ausführung der Firma Zeiß benutzt.

Der Zusammenhang zwischen der Änderung des Prozentgehaltes der Lösung  $\Delta p$  und dem Säureverbrauch bei der Entnahme von 2·96,540 Coulombs ergibt sich aus der Formel

$$\frac{S}{W} = \frac{S_0 - x}{W_0 + x}.$$

Hierbei bedeutet  $S_0$  oder  $S$  die Anzahl Mole Säure,  $W_0$  oder  $W$  die Anzahl Mole Wasser, die in der Lösung bei Beginn und am Ende der Entladung enthalten sind.  $x$  bedeutet die Anzahl Mole Säure, die bei der Entladung verbraucht oder die Anzahl Mole Wasser, die bei der Entladung gebildet werden. Es wird also vorausgesetzt, daß bei der Betätigung des Bleiakkumulators ebensoviel Mole Säure verschwinden, wie Mole Wasser entstehen. Diese Annahme ist für jede Reaktion zutreffend, bei welcher kein Hydratwasser gefunden wird. Sie gilt also sowohl für die Doppelsulfattheorie, als auch für die von Fery und Mac Innes<sup>9–12)</sup> angenommenen Reaktionen. Wird dem Bleiakkumulator eine Strommenge entnommen, welche im Kupfercoulometer  $m$ g Mole zur Abscheidung bringt, so ist in vorstehender Formel  $x$  noch mit dem Faktor  $m$  zu multiplizieren. Bezeichnet  $M$  das Gewicht der verwandten Menge Lösung in g,  $s$  und  $w$  die Molekulargewichte der Schwefelsäure und des Wassers,  $p$  den Prozentgehalt der Lösung, so gelten die Beziehungen:

$$\frac{S}{W} = \frac{p - \Delta p}{100 - p + \Delta p} \frac{w}{s},$$

$$S_0 = \frac{M \cdot p}{100 \cdot s}, \quad W_0 = \frac{M(100 - p)}{100 \cdot w}.$$

Daher ergibt sich für  $x$  der Ausdruck:

$$x = \frac{M}{m} \frac{\Delta p}{(100 - p + \Delta p)s + (p - \Delta p)w}.$$

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Partialfehler bei den Einzelbeobachtungen war der größtmögliche Resultatfehler bei unseren Beobachtungen auf  $\pm 4\%$  abzuschätzen. Diese Genauigkeit mußte vollauf genügen, darüber zu entscheiden, welcher Wert der Anzahl  $x$  verbrauchter Säuremole zukommt.

Es lag die Vermutung nahe, daß bei den früheren Beobachtungen besondere Komplikationen der Versuchsbedingungen durch die Benutzung von Großoberflächenplatten verursacht waren.

Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, die durch die schwammige Beschaffenheit der technischen Akkumulatorplatten bedingt sein konnten, nahmen wir unsere Versuche zunächst an glatten Bleiplatten vor. Jedoch erwies sich die Kapazität derselben als so gering, daß die von ihnen gelieferte Elektrizitätsmenge nicht genügte, um eine mit dem Interferometer hinreichend genau meßbare Konzentrationsänderung zu erhalten. Es war daher notwendig, weitere Versuche mit Großoberflächenplatten anzustellen.

Hierzu dienten zwei Platten von 10 Ampèrestunden Kapazität, Größe  $9 \times 14$ , die uns in freundlicher Weise von der Akkumulatorenfabrik Gottfried Hagen zur Verfügung gestellt wurden.

Um genauen Aufschluß über die Bedingungen zu erhalten, welche den Säureverbrauch bestimmen, schien es unerlässlich, den Vorgang im Bleiakkumulator außer durch Prüfung des Faradayschen Gesetzes auch durch Potentialmessungen zu verfolgen.

Die E. M. K. wurde nach der Kompensationsmethode auf  $\frac{1}{10000}$  Volt gemessen. Das Ergebnis war folgendes: Beobachtet man den sich von einer Ladung oder Entladung erholenden Akkumulator, so bemerkt man

<sup>13)</sup> Transactions of the American-Electrochemical Society 37, 641 [1920].

<sup>35)</sup> Biochem. Ztschr. 125, 97.

<sup>1)</sup> Die chemische Theorie der sekundären Batterie nach Planté und Faure.

<sup>2)</sup> Dolezalek, Theorie des Bleiakkumulators, S. 15/16 u. 31/33.

<sup>3)</sup> Elektrot.-chn. Ztschr. 1883, S. 58 u. 100.

<sup>4)</sup> Elektrotechn. Ztschr. 1889, S. 327.

<sup>5)</sup> Inaugural-Dissertation, S. 25. Göttingen 1905.

<sup>6)</sup> Dingers Polytechn. Journal 3, 47 [1903].

<sup>7)</sup> Centr. f. Akk., II, 73 f. [1901].

<sup>8)</sup> Massachusetts Institute of Technology.

<sup>9)</sup> Lumière Electr. 34, 305 [1916].

<sup>10)</sup> Journal de Physique 1916, 621.

<sup>11)</sup> J. Am. Chem. Soc. 39, 2110 [1917].

<sup>12)</sup> Bull. Soc. Chim. de France 25, 223 [1919].

zunächst einen Abfall oder ein Ansteigen der E. M. K., wie es den bisher beobachteten Erholungskurven entspricht. Nach diesen Angaben soll nach 20 Minuten der Akkumulator vollständig erholt sein, d. h. die E. M. K. soll einen konstanten Wert erreicht haben, weil die Säure innerhalb der Poren sich mit der Außensäure ausgeglichen hat. Wir stellten jedoch fest, daß selbst nach Verlauf einer Stunde noch kein vollständiger Gleichgewichtszustand erreicht war, und daß sich der Akkumulator noch weiter, allerdings sehr langsam, erholte. Diese weitere Erholung dauerte trotz starken Rührens 10–14 Stunden. Erst dann blieb die E. M. K. völlig konstant.

Nach dieser Feststellung hatte es allererst einen Sinn, die Änderung des Säuregehalts mit möglicher Präzision zu messen.

Bei diesen Versuchen war der Prozentgehalt der Lösung so gewählt, daß der Temperaturkoeffizient der E. M. K. praktisch außer acht gelassen werden konnte<sup>14)</sup>, nämlich 6,73%. Diese geringe Konzentration hatte den weiteren Vorzug, daß Selbstentladung des Akkumulators als Fehlerquelle keine Rolle spielte. Außerdem verbot sich die Anwendung stärkerer Säuren mit Rücksicht auf die Haltbarkeit der Interferometerkammern, da uns eine säurefeste Kammer, wie sie auch von Zeiß geliefert wird, nicht zur Verfügung stand. Zur Herstellung der Lösung wurden reinste Schwefelsäure der Firma Kahlbaum und Leitfähigkeitswasser benutzt.

Mit der Stromentnahme wurde erst begonnen, nachdem man sich davon überzeugt hatte, daß die E. M. K. und die Säurekonzentration völlig konstant geworden war. Ebenso wurde nach Stromunterbrechung die Beobachtung bis zur vollständigen Einstellung des Gleichgewichts fortgesetzt. Die so erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

	t	E. M. K.	$\Delta$ E. M. K.	Tr	$\Delta$ p	Mole
1. Entladung . . .	5 Min.	1,883	0,020	1507	0,407	1,67
	60 "	1,892	0,011	1587	0,422	1,74
Völlig konstant nach	12 Std.	1,903	0	1723	0,462	1,92
2. Entladung . . .	5 Min.	1,872	0,029	894	0,248	1,64
	45 "	1,893	0,008	1028	0,292	1,80
Völlig konstant nach	10 Std.	1,901	0	1189	0,327	2,11
3. Entladung . . .	2 Min.	1,848	0,051	1021	0,273	1,40
	10 "	1,874	0,025	1172	0,335	1,62
	1 Std.	1,892	0,007	1317	0,367	1,81
Völlig konstant nach	10 "	1,899	0	1543	0,414	2,09
4. Entladung . . .	0 Min.	1,836	0,060	743	0,204	1,29
	15 "	1,868	0,028	986	0,278	1,56
Völlig konstant nach	14 Std.	1,896	0	1236	0,340	2,06
1. Ladung . . . .	0 Min.	1,968	0,070	917	0,251	1,35
	25 "	1,914	0,016	1149	0,318	1,70
	6 Std.	1,901	0,003	1256	0,348	1,84
Völlig konstant nach	14 "	1,898	0	1358	0,370	1,96
2. Ladung . . . .	2 Min.	1,966	0,065	801	0,211	1,41
	40 "	1,920	0,019	865	0,228	1,52
Völlig konstant nach	12 Std.	1,901	0	1183	0,326	2,02

t = Zeit nach Stromunterbrechung.

$\Delta$  E. M. K. = Entfernung der E. M. K. von der völligen Erholung.

Tr = Änderung in Trommelteilen des Interferometers.

$\Delta$  p = Änderung des Prozentgehaltes.

Mole = verbrauchte oder gebildete Anzahl von Molen  $H_2SO_4$  pro  $2 \times 96500$  Coulombs Stromentnahme.

Man erkennt, daß dem schnellen Abfall oder Anstieg der E. M. K. noch eine längere Erholungsperiode folgt, die allen früheren Beobachtungen entgegen war<sup>15)</sup>. Gerade während dieser Zeit vollzieht sich der größte Teil der Konzentrationsänderung, etwa 75%. Nur wenn die völlige Erholung abgewartet wird, erreicht der Säuregehalt den Wert, den die Sulfattheorie verlangt. Alle abweichenden Beobachtungen sind also reine Zufallswerte, die nur davon abhängen, wie weit im Augenblick der Säureentnahme die Erholung fortgeschritten ist.

Die Vorstellungen über den Säureausgleich im Bleiakкумулятор müssen auf Grund dieser Ergebnisse in mehr konkreter Weise spezialisiert werden, als es bisher möglich war. Es handelt sich offenbar nicht um ein einfaches Diffusionsproblem, bei dem ein anfänglich gegebenes Konzentrationsgefälle im Laufe der Zeit auf Null herabsinkt. Vielmehr laufen gleichzeitig zwei verschiedene Ausgleichsvorgänge nebeneinander her.

Wir unterscheiden den Diffusionsvorgang innerhalb der Poren, auf welchen die bisher allein beobachtete Erholung<sup>16)</sup> zurückzuführen ist, und den weiteren Diffusionsvorgang zwischen dem Poreninhalt

und der freien Außensäure, der die zweite längere Periode der Erholung bedingt.

Der erste Vorgang vollzieht sich relativ schnell, denn der Konzentrationsunterschied zwischen der metallischen Porenwandung und der sulfatisierten Porenöffnung ist unmittelbar nach Stromunterbrechung beträchtlich. Der den Ausgleich ermöglichende Querschnitt ist groß im Verhältnis zur Länge der Diffusionsschicht.

Die Geschwindigkeit des zweiten Prozesses wird aber durch das viel kleinere Konzentrationsgefälle der Lösung zwischen der äußeren und inneren Porenöffnung, durch den infolge der Bleisulfatabscheidung verengten Querschnitt der Porenöffnungen, sowie durch die im Verhältnis dazu große Länge dieser Kanäle bestimmt und ist deswegen so außerordentlich klein.

Zur Nachprüfung dieser Anschauung wurde das Porenvolumen der Platten einerseits aus der E. M. K. und der zugehörigen Säuredichte im Elektrolyten berechnet und andererseits durch Titration der von den Platten abgegebenen Säuremenge direkt bestimmt. Für diese Übersichtsrechnung darf man so verfahren, als ob der erste Diffusionsvorgang schon beendet ist, wenn der zweite sich noch im Anfangsstadium befindet.

Unsere Beobachtungen des Säuregehalts und der zugehörigen E. M. K. lassen sich in guter Übereinstimmung mit einer von Streints<sup>17)</sup> angegebenen empirischen Formel durch die Gleichung  $0,165 \cdot \Delta E = \Delta p$  wiedergeben, worin E in Millivolt einzusetzen ist. Wir dürfen den hieraus errechneten Prozentgehalt p gleich dem der Porenflüssigkeit setzen, wenn wir die Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Elektroden vernachlässigen.

Diese Säuremenge vom Prozentgehalt p, welche wir als innerhalb des Gesamtvolumens der Poren gleichmäßig verteilt ansehen, muß zu der gleichzeitig im Außenraum vorhandenen Säure vom Prozentgehalt p hinzugesetzt eine Säure von der Konzentration ergeben, wie sie nach vollständiger Erholung beobachtet wird. Bezeichnet V das Gesamtvolumen der Lösung, v das der Poren, so gilt ohne Rücksicht auf die nur geringen Dichteverschiedenheiten nach der Mischungsregel die Formel:

$$(V+v)P + vp = V\pi,$$

wo  $\pi$  den Gehalt nach vollkommener Erholung bedeutet.

Auf Grund dieser Annahmen wurden die Werte der Tabelle 1 dazu verwandt, um das durchschnittliche Porenvolumen zu berechnen. Den Vergleich dieser Werte mit dem durch Titration gefundenen Porenvolumen zeigt Tabelle 2. Die Übereinstimmung von Beobachtung und Rechnung kann als ausreichend erachtet werden, um die Richtigkeit der hier entwickelten Anschauung zu bekräftigen.

Tabelle 2.

	Erholungszeit Stunden	Porenvolumen	
		berechnet ccm	gefunden ccm
1. Entladung . .	11	24	36,7
2. " . . . .	9	34	37,0
3. " . . . .	9	40	37,4
4. " . . . .	13	14,7	37,8
1. Ladung . . .	8	85	37,4
2. " . . . .	11	38	37,1

Anmerkungen. Die 4. Entladung muß, wie es auch in der Tat sich ergibt, einen zu kleinen Wert zeigen, da die beobachtete Erholungsperiode (s. Tabelle 1) bereits 15 Minuten nach Stromunterbrechung begann, also bevor die erste Erholung vollendet war.

Der zu hohe Wert der 1. Ladung ist wahrscheinlich auf einen Beobachtungsfehler der E. M. K. zurückzuführen.

Die Erklärung für die von den früheren Beobachtern gefundenen Abweichungen von der Sulfattheorie ist also in der komplizierten Oberflächenbeschaffenheit der technischen Akkumulatorplatten zu suchen. Leider reicht die Empfindlichkeit des Interferometers nicht aus, um die vermuteten Fehlerquellen durch Versuche an glatten Bleiplatten auszuschalten. Es gelang jedoch, an Großoberflächenplatten nachzuweisen, daß die bisher gefundenen Widersprüche gegen die Sulfattheorie einzig und allein durch die außerordentliche Langsamkeit des Säureausgleichs zwischen dem Poreninhalt und der Außenlösung vorgetäuscht sind. Nach vollständiger Erholung des vorher belasteten Akkumulators ergibt sich der von der Theorie geforderte Säureverbrauch von 2 Molen.

Damit dürfte die Streitfrage über den chemischen Vorgang im Bleiakкумулятор endgültig aus der Welt geschafft sein. [A. 44].

<sup>14)</sup> Dolezalek, Theorie des Bleiakкумуляtors, S. 53.

<sup>15)</sup> Dolezalek, Theorie des Bleiakкумуляtors, S. 73.

<sup>16)</sup> Dolezalek, Theorie des Bleiakкумуляtors, S. 73.

<sup>17)</sup> Physical Review 4, 353.