

Teile „der aktiven Masse“ an Schwefelsäure so stark verarmen, daß die Umsetzung unvollständig bleibt. Überläßt man den Sammler nun einige Zeit der Ruhe, so diffundiert Schwefelsäure nach, der Sammler erholt sich und kann von neuem Strom liefern.

Es ist unzweckmäßig, die Entladung so weit zu treiben, daß alles Bleisuperoxyd reduziert wird; vielmehr soll das in der positiven Platte abgelagerte, nicht leitende Bleisulfat noch mit dem gut leitenden Superoxyd durchsetzt bleiben. Man muß deshalb die Entladung unterbrechen, wenn die Spannung unter 1,8 Volt sinkt.

Nickel-Eisen-Akkumulator.

Bei dem Jungner-Edison-Akkumulator besteht die positive Platte aus Nickelsuperoxyd, die negative aus fein verteiltem Eisen; diese wirksamen Massen sind unter hohem Drucke in flache, vielfach durchlochte Taschen aus vernickeltem Stahlblech eingepreßt; der Elektrolyt ist Kalilauge; bei der Entladung wird Nickelhydroxyd und Eisenhydroxyd gebildet. Die Spannung beträgt im Mittel 1,26 Volt. Das Gewicht dieses Akkumulators ist bei gleicher Leistung etwas kleiner als das des Bleisammlers, aber sein Nuh-effekt, d. h. das Verhältnis von hineingeladener zu herauszunehmender Arbeit, viel ungünstiger. Die großen Erwartungen, die man auf den Nickel-Eisen-Sammler setzte, sind bis jetzt nicht erfüllt worden.

Vierter Abschnitt.

Elektrolyse.

Zersetzungsspannung.

Wie wir schon auf Seite 4 sahen, wird durch die Elektrolyse in der Zersetzungszelle eine elektromotorische Gegenkraft hervorgerufen, die z. B. bei der Zersetzung des Bleichlorids durch das an der Kathode abgeschiedene Blei und das an der Anode entwickelte Chlor erzeugt wird. Die geringste Spannung, mit der die Elektrolyse durchgeführt werden kann, bezeichnet man als die Zersetzungsspannung des betreffenden Elektrolyten.

Diese Zersetzungsspannung kann man messen, indem man den elektrolysierenden Strom unterbricht und sofort die Spannung der Zersetzungszelle an einem Voltmeter abliest. Am besten benutzt man zu dieser Umschaltung einen schnellschwingenden Stimmgabelunterbrecher.

Ebenso wie bei den galvanischen Ketten kann man auch bei der Elektrolyse die an den Polen auftretenden Potentiale einzeln bestimmen. Aus der Messung solcher Einzelpotentiale stellte Le Blanc fest, daß das Potential, das zur Abscheidung eines Stoffes, z. B. eines Metalls, aus einer gegebenen Lösung mindestens erforderlich ist, dem Potential gleichkommt, welches dieses Metall dieser Lösung gegenüber von selbst annimmt. Z. B. beträgt an einer Kathode aus Platin bei eben beginnendem Stromdurchgang in normaler Cadmiumsulfatlösung das Potential $+ 0,439$ Volt; dieselbe Zahl war schon in Tabelle 6 auf Seite 25 als Potential des Cadmiums gegen die gleiche Lösung aufgeführt.

Am einfachsten bestimmt man die Zersetzungsspannung eines Elektrolyten, indem man als Elektroden zwei kurze Platindrähte benutzt und an sie eine allmählich zu steigende Spannung anlegt. Solange die angelegte Spannung noch nicht zur Leistung der bei der Elektrolyse gebrauchten Arbeit ausreicht, zeigt ein in den Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer keinen dauernden Stromdurchgang an.¹⁾ Sobald aber die Zersetzungsspannung nur wenig überschritten ist, geht dauernd Strom durch das Bad, dessen Stärke mit der weiter gesteigerten Spannung rasch wächst. Auf diese Weise wurden folgende Zersetzungsspannungen bei normalen Lösungen gefunden:

Tabelle 7.

Zinksulfat	$ZnSO_4$	2,35 Volt
Schwefelsäure	H_2SO_4	1,67 "
Salzsäure	HCl	1,31 "
Silbernitrat	$AgNO_3$	0,70 "

Badspannung.

Schickt man einen stärkeren Strom durch eine Lösung, so steigt ihre Gegenspannung gewöhnlich nicht unbedeutend an. Diese Zunahme hängt damit zusammen, daß der Elektrolyt in der Nähe der Elektrode an den Zonen, die entladen werden, verarmt, zumal dann, wenn die betreffenden Zonen nur langsam wandern. Dadurch steigt das Potential der Elektrode entsprechend der vergrößerten Lösungstension des an ihr abgeschiedenen Stoffes.

1) Häufig wird infolge von Nebenvorgängen schon unterhalb der Zersetzungsspannung etwas Strom durchgelassen; manchmal ist diese Störung so erheblich, daß der Zersetzungspunkt nicht mehr genau bestimmt werden kann.