

Die Sekundärelemente, oder wie der gebräuchliche Ausdruck lautet: die Akkumulatoren beruhen auf jener Erscheinung, die wir in unserem Zersetzungsapparat beobachtet haben. Da wir uns jedoch vorläufig mit den galvanischen Primärelementen beschäftigen, so möge die Herstellung und Behandlung der Akkumulatoren einem späteren Abschnitt vorenthalten bleiben.

\* \* \*

Wir haben vorläufig als Ursache der Verminderung der Stromerregung die Polarisation kennen gelernt. Wir haben beobachtet, dass während des Stromdurchganges im Innern des Elementes eine Zersetzung stattfand. Der ausgeschiedene Wasserstoff hatte die positive Elektrode, also die Kohlenplatte, mit einer Gashülle umgeben und somit deren Berührung mit der Flüssigkeit (dem Elektrolyten) aufgehoben. Ja noch mehr, diese Gashülle trat selbst als Elektrode auf und brachte ein entgegengesetztes Potential hervor. Mit der Erkenntnis dieser Tatsache setzte auch sofort die Bestrebung ein, den Uebelstand zu beseitigen. Das einfachste Mittel, den Wasserstoff zu entfernen, besteht darin, dass man die Kohlenplatte fortwährend in der Flüssigkeit hin und herbewegt, also gewissermassen die sich ansetzenden Wasserstoffbläschen durch die Flüssigkeit abschwemmt. Und in der Tat sind seinerzeit Elemente gebaut worden, die auf diese Weise die Polarisation verzögern sollten.



Fig. 12. Das Daniell-Element.

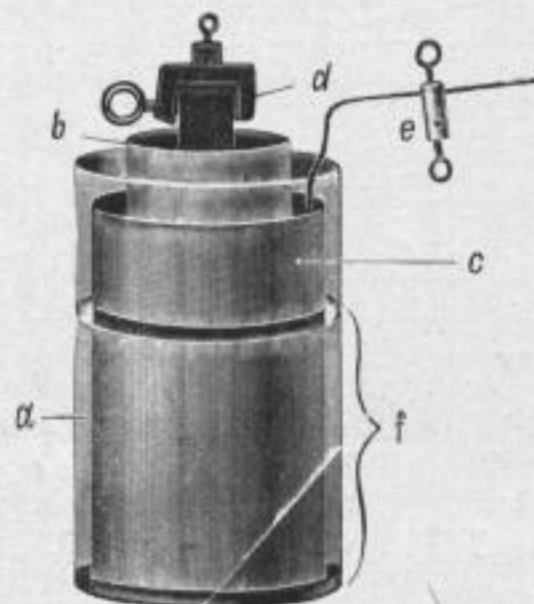


Fig. 13. Das Bunsen-Element.

Die Kohlenplatte war in Form einer Scheibe hergestellt, deren Achse auf dem oberen Rand des Standgefässes gelagert war. Wie ersichtlich, wurden bei der Drehung der Scheibe stets die mit Wasserstoff bedeckten Teile aus der Flüssigkeit gehoben. Dass diese Art Elemente umständlich und für den praktischen Gebrauch nicht verwendbar waren, liegt auf der Hand. Nicht viel besser war der Vorschlag, statt der Elektroden die Flüssigkeit selbst in stete Bewegung zu erhalten.

Zu diesem Zwecke war eine Anzahl Elemente treppenförmig aufgestellt. Der Boden des zweiten Elementes stand in der Höhe des oberen Randes des ersten Elementes. Das dritte wieder um so viel höher, als das zweite usw. Jedes Element hatte am Boden ein kleines Abflussrohr, dessen Oeffnung sich über dem Rand des weiter unten stehenden Elementes befand. Wurde nun das obere Element oder ein Reservebehälter mit verdünnter Säure gefüllt, so floss letztere von einem Element in das andere und vom untersten wieder in einen Behälter.

Die Säure befand sich also in steter Bewegung und verhütete dadurch zum Teil das Ansetzen der Wasserstoffbläschen. Dass auch dieser und noch viele andere Versuche nicht den gewünschten Erfolg hatten, ist im Vergleich zu den Leistungen unserer heutigen galvanischen Elemente leicht einzusehen.

Dass sich aber auch unter diesen Umständen die elektrischen Uhren keinen Eingang verschaffen konnten, bedarf keiner weiteren Erklärung. Wenn dagegen die elektrischen Zeitmesser jetzt beginnen, mit den mechanischen in Wettbewerb zu treten, so verdanken wir unsere Fortschritte nicht zum geringsten Teil der rastlosen Tätigkeit auf dem Gebiete der Elektrochemie.

Nachdem die Versuche, die Polarisation auf mechanischem

Wege zu verhindern, gescheitert waren, erinnerte man sich an die Eigenschaften der chemischen Elemente. Wir haben gesehen, dass sich chemische Verbindungen lösen lassen. Umgekehrt aber gehen chemische Elemente zum Teil Verbindungen miteinander ein, schon durch blosser Berührung. Bei unseren heutigen galvanischen Stromquellen wird daher die „Depolarisation“ (d. h. die Verhütung der Polarisation) auf chemischem Wege bewirkt.

Man bringt zu diesem Zwecke solche chemische Bestandteile in die Nähe der positiven Elektrode, die leicht Sauerstoff entwickeln und dadurch den freigewordenen Wasserstoff wieder binden und zu Wasser reduzieren.

Stoffe, die diese Eigenschaft besitzen, sind z. B. Säuren, Oxyde usw., also Körper, in denen viel Sauerstoff enthalten ist. Die blauen, unter dem Namen Kupfervitriol bekannten Kristalle, sowie Braunstein, enthalten grosse Mengen von Sauerstoff.

Eins der ältesten, sogen. konstanten Elemente ist das Daniell-Element. Die negative Elektrode besteht aus einem Zinkzylinder, die positive aus einem Kupferzylinder oder einer Kupferplatte. Fig. 12 veranschaulicht eine ältere Form dieses Elementes.

In einem Standglase befindet sich zunächst der Zinkzylinder. Innerhalb des letzteren steht eine poröse Tonzelle, die zur Aufnahme der Kupferelektrode dient.

Der Zinkring steht, wie beim Voltaschen Becher, in verdünnter Schwefelsäure (1 Teil Schwefelsäure auf 9 bis 10 Teile Wasser). In den Tonzylinder kommt eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol, der noch einige Stücke Kupfervitriol beigegeben werden. Wird das Element geschlossen, d. h. wird die positive Kupferelektrode durch einen Leitungsdraht mit der negativen Zinkelektrode verbunden, so suchen sich die durch die Einwirkung der Elektrolyten erzeugten Potentialunterschiede auszugleichen. Es entsteht also ein elektrischer Strom, der, wie wir wissen, sich auch im Innern des Elementes von der negativen zur positiven Elektrode fortsetzt. Die Flüssigkeiten werden zersetzt. Aus der Kupfervitriollösung scheidet sich reines metallisches Kupfer  $Cu$  aus und schlägt sich, der Stromrichtung folgend, an der positiven Elektrode nieder. Die beiden Bestandteile  $O_2$  und  $S$  (vergl. die chemische Tabelle) gehen durch die poröse Scheidewand (Tonzylinder) zur Schwefelsäure ( $SO_4H_2$ ). Die Schwefelsäure wird ebenfalls in ihre Bestandteile  $H_2$  und  $SO_4$  zersetzt.  $H_2$  verbindet sich mit den aus dem Kupfervitriol ausgeschiedenen Produkten  $SO_4$  wieder zu  $H_2SO_4$  (Schwefelsäure) und die noch freien (chemischen) Elemente  $SO_4$  verbinden sich mit einem Teil von der Zinkelektrode zu Zinksulfat ( $ZnSO_4$ ).

Der soeben geschilderte Vorgang im Daniell-Element gibt uns einen Einblick, wie man die stromschwächende Wirkung der Polarisation aufheben kann. Während sich die Schwefelsäure stets wieder ergänzt, wird die Kupfervitriollösung mit der Dauer des Stromdurchganges verändert.

Entsprechend der Stromstärke wird eine bestimmte Menge Kupfer an der positiven Elektrode niedergeschlagen. Die Lösung wird demnach geschwächt und verliert nach und nach ihre wasserstoffbindende Eigenschaft. Wird der Wasserstoff nicht im selben Verhältnis vernichtet, d. h. mit den bereits genannten, frei gewordenen Bestandteilen der Schwefelsäure vereinigt, wie er durch den elektrolytischen Vorgang entwickelt wird, so tritt eine Aenderung auch in der Spannung ein. Man kann hier jedoch etwas vorbeugen, indem man von Zeit zu Zeit einige Kupfervitriolkristalle zuführt.

Ein im Aufbau ähnliches Element zeigt Fig. 13, das nach dem Verfertiger Bunsen benannt ist.

In einem runden Standglase  $a$  steht, wie beim Daniell-Element, der Zinkbecher  $c$ , an dem der negative Ableitungsdraht  $e$  befestigt ist;  $b$  ist ein aus unglasiertem Pfeifenton gefertigter Zylinder mit Boden, in dessen Hohlraum eine Kohlenplatte  $d$  steht. Eine Messingklemme mit zwei Schrauben vermittelt die Befestigung des positiven Leitungsdrahtes.

Die Zinkelektrode  $c$  taucht in verdünnte Schwefelsäure. Der Tonzylinder ist jedoch in gleicher Höhe der Schwefelsäure mit konzentrierter Salpetersäure gefüllt. Bei diesem Element wird also der freiwerdende Wasserstoff durch die Salpetersäure von