

EN ELEKTRISK LYS-AKKUMULATOR

AF

CHR. WINTHER

I Aaret 1839 fandt E. Becquerel, at et Element, dannet af to Plader af ædelt Metal, nedsænket i en sur eller alkalisk, vandig Opløsning, gav en Strøm, naar den ene af Pladerne blev belyst, medens den anden holdtes i Mørke. Virkningen forøgedes stærkt, naar Metalpladerne blev belagt med et tyndt Lag Sølvhaloid.

Denne fotoelektriske Virkning, som forøvrigt ofte benævnes efter sin Opdager — Becquereleffekten —, blev i den følgende Tid genfundet af en hel Række Forskere ved adskillige Elementer, bygget af ganske andre Bestanddele. For blot at nævne enkelte typiske Tilfælde, saa har Goldmann undersøgt Elementer af Platin i Opløsninger af Tjærefarvestoffer, Rigollot har i en længere Række Arbejder undersøgt Elektroder, bestaaende af Metaliliter og Sulfider, nedsænkede i vandige Saltopløsninger, og E. Baur og hans Elever har arbejdet med blandede Opløsninger af Urano- og Uranylforbindelser som Elektrolyt, Platin som Elektrode.

Forsøger man nu paa Grundlag af det store Materiale, som allerede foreligger¹, at danne sig et sluttet Billede af Becquereleffekten og dens Forhold til saadanne Faktorer som Lysets Bølgebredde og Elektrodens eller Elektrolytens Natur, saa møder man en Uklarhed og Forvirring, som umuliggør

¹ Se navnlig Chr. Ries: „Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen“ Leipzig 1909.

ethvert Forsøg paa en kort Karakteristik. Det indtræffer jævnligt, at Lys af forskellig Bølgebredde giver helt modsatte Virkninger; det samme kan indtræffe ved en Forbelysning af Elektroden med Lys af en anden Bølgebredde. Dertil kommer Træthedsfænomener ved længere Bestraaling, og endelig er Elektroderne i den Grad følsomme overfor enhver, nok saa ringe Ændring i deres mekaniske eller kemiske „Forhistorie“, at det er yderst vanskeligt at reproducere Fænomenerne blot nogenlunde kvantitativt. Det er vel ogsaa denne tilsyneladende Lunefuldhed, som har forhindret en udstrakt Anvendelse af disse Fotoelementer til statiske Aktinometre, en Anvendelse, som Becquerel selv søgte at gennemarbejde, og hvortil de principielt skulde synes særligt egnede.

Med Hensyn til Teorien for disse Fotoelementer anses det i Almindelighed for en Selvfølge, at Lyset maa udrette et Arbejde for at frembringe en Spændingsforskel¹, men om den Maade, hvorpaa dette foregaar, er Meningerne meget delte. Becquerel og efter ham navnlig Luggin opfattede den fotokemiske Virkning (f. Ex. Sønderdeling af Sølvhaloidet), som det primære, den derved opstaaede Spændingsforskel mellem Elektroderne som det sekundære Fænomen. Denne Opfattelse er i den nyeste Tid, med en formel Ændring, navnlig optaget af E. Baur og hans Medarbejdere ved deres Undersøgelser af Urano-Uranyl-kæderne.

Paa den anden Side opfatter navnlig Scholl og Goldmann Virkningen som en „Hallwachs-Effekt“, altsaa en Fraspaltning af negative Elektroner fra den belyste Elektrode. De kemiske Ændringer, som muligvis samtidig indtræffer, men som dog

¹ Et Element, bestaaende af stærk Ferrosaltpopløsning, der stadig holdes mættet med Ilt, og to Platinelektroder, vil ved Belysning af den ene Elektrodevædske med ultraviolet Lys kunne give en Strøm, idet Ferrosaltets Iltning, der er en frivillig Proces, foregaar langt hurtigere ved den belyste end ved den mørke Elektrode. Det er her som overalt en frivillig Reaktion, der er den strømgivende Proces, men Lyset skal i dette Tilfælde ikke udrette noget Arbejde for at naa til den frivillige Proces.

ofte, f. Ex. i Farvestofelementer, er upaaviselig smaa, er da af sekundær Natur.

Det er muligt, at begge Opfattelser har Ret, d. v. s. at nogle Elementer virker paa den ene, andre paa den anden Maade. Dog kan vistnok den sidstnævnte Teori alene forklare alle de hidtil iagttagne Forhold, og dens Overvægt er i den allernyeste Tid bleven stærkt støttet derved, at Samsonow¹ ved at gennemgaa og fortsætte Baur's Arbejde over Urano-Uranyl-kæderne er kommen til saa stærkt afvigende Resultater, at ogsaa dette Elements Virkning maa opfattes som beroende paa en Opladning.

I hvert Tilfælde vil det have nogen Interesse at træffe et Fotoelement, hvis Virkning uden ringeste Tvivl beror paa en direkte fotokemisk Omsætning, som sekundært kan udnyttes til Frembringelse af en elektrisk Spændingsforskel, som altsaa virker efter Becquerels Teori.

Trods alle Forskelligheder i Fotoelementernes Virkemaade er der et Punkt, hvor de alle forholder sig ens. Ved Bestraaling med en Lyskilde af konstant Intensitet stiger Spændingen fra Nul til en Maksimumsværdi, som, bortset fra eventuelle Træthedsfænomener holder sig konstant ved fortsat Bestraaling. Ved Formørkning begynder Spændingen straks at aftage og synker derefter paa mer eller mindre uregelmæssig Maade, indtil Nulpunktet igen er naaet. Det Element jeg her vil beskrive, har til Forskel fra alle andre den Ejendommelighed, at Spændingen kan holdes konstant, saa længe det skal være; dette Element optræder altsaa som Akkumulator af den optagne Lysenergi.

Den anvendte kemiske Proces.

Allerede Chastaing mente i 1877 at kunne paavise, at Ferrosaltens Iltning med fri Ilt fremskyndes ved passende Belysning. Da han imidlertid ved sine Forsøg ganske forsømte

¹ Zeitschr. f. wiss. Photographie 9 12 (1911).

at sørge for konstant Temperatur, er denne Paavisning ikke meget værd, og først Thomas¹ har i 1908 sikkert kunnet paa-vise, at denne Fremskyndelse virkelig finder Sted. Begge disse Forskere arbejdede med almindeligt, synligt Lys, og den fundne Forøgelse af Iltningshastigheden var saa ringe, at der krævedes meget omhyggelige Maalinger for at konstatere den. Ved Anvendelse af ultraviolet Straaling, som den leveres af Kvarts-Kvægsølvdamplampen, faar man derimod, som jeg tidligere har omtalt², en meget betydelig Forøgelse af Iltningshastigheden.

I flere tidligere Arbejder³ har jeg funden, at smaa Mængder af Ferrosalte formaar i Mørke at bringe en Blanding af et Oxalat og et Merkurisalt i vandig Opløsning til at omsætte sig, saaledes at der dannes Kulsyreanhydrid og et Merkursalt, en Proces, som ganske vist forløber under Tab af fri Energi, men som dog uden Ferrosaltets Nærværelse foregaar med umaalelig ringe Hastighed. Denne „Kalomelfældning“, som jeg har kaldt Fænomenet, har vist sig at forløbe parallelt med Ferrosaltets Iltning og paa en saadan Maade, at der for samme Mængde Ferrosalt fældes desto mere Kalomel, jo hurtigere Ferrosaltet iltes. Denne hurtige Iltning bevirkes her ved Oxalatets Nærværelse.

Da det nu var lykkedes mig ved Bestraaling med ultraviolet Lys at forøge Ferrosaltenes Iltningshastighed meget betydelig, laa det nær at forsøge, om man ikke kunde frembringe en Kalomelfældning eller et lignende Fænomen ved i Stedet for Oxalat at benytte ultraviolet Lys, m. a. O. om man ved Bestraaling med ultraviolet Lys kunde faa omsat en Blanding af et Ferro- og et Merkurisalt til en Blanding af et Ferri- og et Merkursalt. Ganske vist viser de foreliggende Spændingsmaalinger, at en saadan Proces vilde kræve en Optagelse af fri Energi; men de fotokemiske Ligevægtsforskydninger er

¹ Inaug.-Dissert. Freiburg 1908.

² Zeitschr. f. wiss. Photographie **9** 30. (1911).

³ Zeitschr. f. wiss. Photographie **7** 409 (1909). **8** 135, 197 (1910).

i de seneste Aar iagttagne i et stadigt stigende Antal Tilfælde, saa at denne Tanke ikke kunde virke afskrækkende.

Allerede de første Forsøg viste da ogsaa, at en Blanding af fortyndede vandige Opløsninger af Ferro- og Merkuriklorid ved længere Bestraaling med Kvarts-Kvægsøvlampen (Heraeus, 220 Volt, 3,5 Amp.) gav et svagt, hvidt Bundfald, der let kunde identificeres som Kalomel. Det drejede sig derefter om at udfinde de gunstigst mulige Betingelser for denne Proces.

Den anvendte Teknik. De i det følgende omtalte Forsøg er udførte ved samtidig Bestraaling af flere Opløsninger i samme Afstand fra Kvarts-Kvægsøvlampen. Hvor ikke andet er bemærket, er der benyttet Kvartsreagensglas. Ferrokloridopløsningen blev i Begyndelsen fremstillet ved Opløsning af pulveriseret Jærn i Saltsyre, senere ved Opløsning af teknisk Ferroklorid i Vand. Det viste sig nemlig ved særlige Forsøg, at dette tekniske Produkt gav nøjagtig samme Resultat som en ren Opløsning, fremstillet ved Opløsning af Klavertraad i Saltsyre, og da der til de senere Maalinger medgik store Mængder af Stoffet, var det bekvemmere at fremstille de stærkt koncentrerede Opløsninger paa den angivne Maade. De opgivne Koncentrationer (1-molar o. s. v.) er kun omtrentlige; hvor der krævedes nøjagtig Oplysning om Ferrokloridopløsningens Styrke, blev den titreret med 0,1-normal Kaliumpermanganat, og de nøjagtige Tal findes opførte i de paagældende Tabeller. Det udfældede Kalomel blev efter Filtrering og Udvaskning titreret med Jod i Jodkalium og 0,05-normal Natriumthiosulfat.

Det Kulsyreanhydrid, der i adskillige af Forsøgene blev anvendt til at fortrænge Ilten af Opløsningen, blev taget af en Kulsyrebombe og befriet for Ilt ved Gennemledning gennem 3 Vaskeflasker med Kromoklorid.

De Faktorer, hvis Indflydelse skulde bestemmes, var Koncentrationen af Ferrosaltet, af Merkurisaltet, af Vandet og af Ilten, samt Temperaturen, Røringen og Arten af det Glas, hvori Bestraalingen foregik.

Ferrosaltets Koncentration. 5 ccm 5-Procents Merkurikloridopløsning blev blandet med forskellige Mængder 4-molar Ferrokloridopløsning og Vand, gennemledet Kulsyre i 2 Timer og belyst i 1 Time, under stadig Gennemledning af Kulsyre. Kalomelmængderne er overalt opgivne i Milliækvivalenter.

| No: | ccm $FeCl_2$ | ccm H_2O | $HgCl$ |
|-----|--------------|------------|--------|
| 1 | 5 | 0 | 0,141 |
| 2 | 3,67 | 1,33 | 0,111 |
| 3 | 2,33 | 2,67 | 0,155 |
| 4 | 1 | 4 | 0,128 |

For en konstant (og ringe) Mængde Merkurisalt synes Ferrosaltets Koncentration altsaa at være uden væsentlig Betydning.

Merkurisaltets Koncentration. Allerede tidligere havde jeg fundet, at en ren Opløsning af Ferroklorid iltes langt hurtigere ved Bestraaling med ultraviolet Lys end i Mørke. Det viste sig nu, at en Tilsætning af Merkurisalt yderligere forøger Iltningshastigheden. 5 ccm 1-molar Ferroklorid blev blandet med 5 ccm Vand eller 5 ccm 5-Procents Merkurikloridopløsning og belyst roligt (d. v. s. uden Gennemledning af Luft eller Kulsyre) i 1 Time. Det ved Belysningen dannede Ferrisalt er opgivet i Millimolekuler.

| No: | Tilsat | $FeCl_3$ |
|-----|----------|----------|
| 5 | Vand | 0,103 |
| 6 | $HgCl_2$ | 0,235 |

Det viste sig nu, at Ferrokloridopløsninger er i Stand til at opløse betydelige Mængder fast Merkuriklorid, sandsynligvis under Dannelse af et komplekst Dobbelsalt. Analoge Salte med Alkalimetallerne som Kationer har jo allerede længe været bekendte. Medens den mættede, vandige Opløsning af Merkuriklorid kun er ca. 0,22-molar, kan f. Ex. 5 ccm 2-molar Ferroklorid (= 1 Millimol) opløse mere end 4,1 gr (= 1,5 Millimol) Merkuriklorid, og 1 Liter 4-molar Ferroklorid opløser med Lethed 6 Mol Merkuriklorid, saaledes at Opløsningen bliver omtrent 6-molar for dette Stofs Vedkommende. Denne

Opløsning har ved almindelig Temperatur en Vægtfylde paa 2.3. Grænsen for denne abnorme Opløselighed blev ikke bestemt; men da 100 gr kryst. Ferroklorid og 200 gr fast Merkuriklorid blev udrørt med 50 gr Vand, opløstes først en betydelig Mængde af begge Stofferne, hvorpaa hele Blandingen stivnede spontant til en blød Krystalmasse, der sandsynligvis bestod af det omtalte komplekse Dobbelt salt.

For at undersøge Betydningen af stigende Mængder Merkurisalt blev der til 5 ccm 4-molar Ferroklorid sat forskellige Mængder fast Merkuriklorid; dette blev opløst ved 3 Timers Omrøring med Kulsyre, hvorpaa der blev belyst i 1 Time.

| No: | $HgCl_2$ | $HgCl$ |
|-----|----------|--------|
| | gr | |
| 7 | 0,25 | 0,021 |
| 8 | 1,25 | 0,158 |

Denne stærke Forøgelse i Lysfølsomheden med stigende Mængder Merkurisalt naar dog, som følgende Forsøgsrække viser, snart en øverste Grænse. Til 10 ccm 1-molar Ferroklorid blev sat forskellige Mængder fast Merkuriklorid, som blev opløst ved 2 Timers Omrøring med Kulsyre; derpaa blev belyst i 1 Time.

| No: | $HgCl_2$ | $HgCl$ |
|-----|----------|--------|
| | gr | |
| 9 | 0,25 | 0,118 |
| 10 | 1,25 | 0,309 |
| 11 | 2,50 | 0,445 |
| 12 | 3,75 | 0,435 |

Den Mængde Merkuriklorid, der ækvivalerer med 10 ccm 1-molar Ferroklorid, er 2,71 gr. Det synes altsaa, som om den maksimale Virkning naas, naar Opløsningen indeholder ækvivalente Mængder Ferro- og Merkurisalt. Af denne Grund blev der i de fleste af de følgende Forsøg anvendt saadanne Opløsninger, der da benævnes f. Eks. 1-molar $FeCl_2$, $HgCl_2$.

Fortyndingens Indflydelse. For smaa Kvægsølv-mængder og store Jærnmængder stiger Lysfølsomheden, som

følgende Forsøgsrække viser, stærkt med Fortyndingen. Til 5 ccm 4-molar Ferroklorid blev sat 0,25 gr fast Merkuriklorid og forskellige Mængder Vand. Kulsyre i 3 Timer, Lys i 1 Time.

| No: | Vand ccm | Hg Cl |
|-----|-------------|-------|
| 7 | 0 | 0,031 |
| 13 | 5 | 0,053 |
| 14 | 10 | 0,220 |

Er derimod Ferro- og Merkurisaltet tilstede i ækvivalente Mængder, saa har Fortyndingen langt mindre Betydning. Til 10 ccm Ferroklorid af forskellig Koncentration blev sat ækvivalente Mængder fast Merkuriklorid. Kulsyre i 1 Time, Lys i 30 Minutter.

| No: | Fe Cl ₂ | Hg Cl ₂ | Hg Cl |
|-----|--------------------|--------------------|-------|
| 15 | 1-molar | 2,7 | 0,283 |
| 16 | 2- — | 5,4 | 0,374 |
| 17 | 3- — | 8,1 | 0,405 |
| 18 | 4- — | 10,8 | 0,256 |

Det samme fremgaar af de to følgende Forsøgsrækker, hvor Kvartsreagensglassene under hele Belysningen blev overrislede med Vand, hvorved det lykkedes at holde Opløsningernes Temperatur paa 20°, medens den i alle de foregaaende Forsøgsrækker paa Grund af den stærke Straalevarme fra Lampen steg til 40° eller 60°, alt efter Belysningens Varighed og Afstanden fra Lampen.

10 ccm blandet Opløsning (fremstillet ved at opløse de beregnede Mængder fast Merkuriklorid i de tilsvarende Ferrokloridopløsninger) blev behandlet med Kulsyre i 1 Time og belyst i 2 Timer, idet der stadig, som i alle de foregaaende Forsøgsrækker (med en enkelt, nærmere betegnet Undtagelse) blev ledet Kulsyre igennem ogsaa under Belysningen.

| No: | Fe Cl ₂ , Hg Cl ₂ | Hg Cl |
|-----|---|-------|
| 19 | 1-molar | 0,296 |
| 20 | 2- — | 0,278 |
| 21 | 3- — | 0,334 |
| 22 | 4- — | 0,259 |

10 ccm blandet Opløsning blev belyst i 75 Minuter under Gennemledning af Luft.

| No: | <i>Fe Cl₂</i> , <i>Hg Cl₂</i> | <i>Hg Cl</i> |
|-----|---|--------------|
| 23 | 1-molar | 0,189 |
| 24 | 2- — | 0,179 |
| 25 | 3- — | 0,244 |
| 26 | 4- — | 0,151 |

De tre sidste Forsøgsrækker (No: 15—26) synes overensstemmende at vise et Maksimum for den 3-molare Opløsning. Beregner man imidlertid de omsatte Stofmængder i Forhold til de forhaandenværende Mængder Ferro- og Merkurisalt, saa viser det sig, som det let ses, at Følsomheden overalt aftager stærkt med stigende Koncentration. Dette Forhold synes at stride imod de nedenfor omtalte Maalinger af Lysakkumulatoren, hvor det viser sig, at de omsatte Stofmængder, ikke alene absolut, men ogsaa relativt tiltager med stigende Koncentration. Imidlertid er det helt forskellige Stykker af Hastighedskurven, der er iagttaget i de to Tilfælde. Medens i de ovenfor omtalte Forsøgsrækker de omsatte Stofmængder bevæger sig mellem 0,27 og 3 pCt., viser de første Maalinger af de forskellige Akkumulatører en Omsætning paa 6—8 pCt. I sidstnævnte Tilfælde er de mere fortyndede Opløsninger allerede ved den første Maaling naaet omtrent til den størst mulige Omsætning, medens de koncentrerede Opløsninger ved videre Belysning omsætter sig endnu mere og derved faar Forspringet fremfor de fortyndede Opløsninger.

Iltens Indflydelse. Efter de Erfaringer, der tidligere var gjort ved Kalomelfældning i oxalatholdig Vædske, (se ovenfor) maatte man antage, at den i Opløsningen tilstedeværende Ilt maatte være af stor Betydning for Blandingens Lysfølsomhed. Imidlertid viste det sig snart, at Forholdet her var et ganske andet.

2 Portioner paa 10 ccm 1-molar Ferroklorid og 2,71 gr fast Merkuriklorid blev belyst roligt i 1 Time, efter at den ene Portion var behandlet med ren Kulsyre i 2 Timer.

| No: | Forbehandl. | Hg Cl |
|-----|-----------------|-------|
| 27 | CO ₂ | 0,220 |
| 28 | Ingen | 0,226 |

Denne fuldstændige Identitet kunde maaske skyldes den Omstændighed, at den i No: 28 forhaandenværende Iltmængde var for ringe, til at have nogen Betydning. Men sammenligner man Forsøgene No: 19—22 med No: 23—26, hvoraf de førstnævnte er belyst under Gennemledning af Kulsyre, de sidstnævnte under Gennemledning af Luft, men ellers ganske ens, saa viser det sig, at de omsatte Stofmængder er proportionale med Belysningstiderne.

| No: | Hg Cl | No: | Hg Cl | Forhold |
|-----|-------|-------------|-------|---------|
| 19 | 0,296 | 23 | 0,189 | 1,7 |
| 20 | 0,278 | 24 | 0,179 | 1,4 |
| 21 | 0,334 | 25 | 0,224 | 1,5 |
| 22 | 0,259 | 26 | 0,151 | 1,6 |
| | | 120 Minuter | | 1,55 |
| | | 75 | | = 1,6 |

Derimod faar Ilten nogen Betydning, naar der er et stort Overskud af Ferrosalt. 5 ccm 1-molar Ferrochlorid + 5 ccm 5-procents Merkurikloridopløsning blev behandlet med Kulsyre i 1 Time og belyst i 1 Time under Gennemledning af Kulsyre. Samtidig blev en dermed identisk Opløsning belyst under Gennemledning af Luft.

| No: | | Hg Cl | Fe Cl ₃ |
|-----|-----------------|-------|--------------------|
| 29 | OO ₂ | 0,214 | 0,270 |
| 30 | Luft | 0,182 | 0,281 |

Medens de omsatte Ferrosaltnmængder er nogenlunde ens, synes det, som om der reduceres lidt mindre Merkurisalt i den iltholdige Opløsning.

Røringen. Som nævnt adskillige Gange i det foregaaende, blev de belyste Opløsninger holdt i Bevægelse ved Gennemledning af Kulsyre eller Luft. Selv om det ikke herved kunde forhindres, at noget Kalomel satte sig fast paa den belyste

Side af Reagensglasset, saa blev det dog ved Røringen bevirket, at stadig nye Dele af Opløsningen blev udsat for Lysets Paa-virkning. Det viser sig da ogsaa, at der under disse Om-stændigheder sker en større Omsætning, end naar Væsken belyses „roligt“.

5 ccm 1-molar Ferroklorid + 5 ccm 5-procents Merkurikloridopløsning gav ved rolig Belysning i 1 Time 0,160 Milli-ækvivalenter Kalomel, medens de samtidige Forsøgsnumre 29 og 30 (se ovenfor), hvor Opløsningerne blev rørt, henholdsvis med Kulsyre og Luft, gav henholdsvis 0,214 og 0,182 Milli-ækvivalenter.

Temperaturen. De fleste fotokemiske Processer har som bekendt langt mindre Temperaturkoefficienter end Mørkeprocesserne. Som Følge heraf maa ved fotokemiske Ligevægtsforskydninger den modgaaende Mørkeproces blive desto mere fremtrædende, jo højere Temperaturen er, eller hvad der er det samme, den fotokemiske Ligevægtsforskydning maa blive mindre ved højere Temperatur end ved lavere, saaledes som det er paavist i flere Tilfælde (Anthracen-Dianthracen, Ilt-Ozon). Saalænge man er fjærnet langt fra Ligevægstilstanden, behøver denne Mørkeprocessens Overvægt dog ikke at faa nogen videre Betydning.

To Portioner paa 10 ccm 1-molar Ferroklorid + 2,5 gr fast Merkuriklorid blev belyst (under Gennemledning af Kulsyre) i 1 Time. I den ene Vædske steg Temperaturen ved Straalevarmen fra Lampen efterhaanden til 60°, medens den anden ved Overrisling med Vand blev holdt paa 20°.

| No: | <i>T</i> | <i>Hg Cl</i> |
|-----|----------|--------------|
| 31 | 60° | 0,481 |
| 32 | 20° | 0,433 |

Reaktionshastigheden i den varme Vædske er altsaa kun lidt større end i den kolde.

Glassorten. Den eneste Bestemmelse af de virksomme Straalers Bølgebredde, som jeg hidtil har haft Lejlighed til at

foretage, blev udført paa den Maade, at tre Portioner paa 10 ccm 1-molar Ferroklorid + 2,71 gr fast Merkuriklorid blev belyst samtidig i Reagensglas af Kvarts, af Uviolglas og af almindeligt Glas.

| No: | Glas | HgCl |
|-----|--------|-------|
| 33 | Kvarts | 0,385 |
| 34 | Uviol | 0,110 |
| 35 | Glas | 0,065 |

Det ses heraf, at de virksomste af de Straaler, som Kvarts-lampen udsender, ligger under ca. 270 $\mu\mu$, hvor Uviolglassets Absorption begynder at tiltage stærkt. Men en betydetig Del af de virksomme Straaler ligger dog over de 270 $\mu\mu$, ja endog over 300 $\mu\mu$, som er den omtrentlige Grændse for Absorptionen i almindeligt tyndt Glas. Da hverken Ilt eller Merkuriklorid har nogen maalelig Absorption eller Lysfølsomhed over 300 $\mu\mu$, afgiver dette Resultat et nyt Eksempel paa den Regelmæssighed, jeg tidligere har beskrevet¹, hvorefter det i en fotokemisk Iltnings-Reduktionsproces altid er det iltelige Stof (her Ferroionen), der er den egentlige lysfølsomme Bestanddel.

Anvendelsen til Akkumulator.

Som tidligere nævnt, kan Omdannelsen af Ferro- og Merkurisalt til Ferri- og Merkurosalt efter de foreliggende Spændingsmaalinger² at dømme kun foregaa under Tilførsel af Energi. Den modsatte Proces maa følgelig forløbe under Tab af en vis Mængde fri Energi, som, da det drejer sig om en Omsætning mellem elektrolytiske Ioner, ved en passende Fremgangsmaade maa kunne vindes som elektrisk Energi.

Et Reagensglasforsøg viste i Overensstemmelse hermed, at en Ferrikloridopløsning ved kortvarig Opvarmning med Kalomel reduceres saa meget, at der faas en meget kraftig Reaktion for Ferrosalt.

¹ Zeitschr. f. wiss. Photographie. **9**. 229 (1911).

² R. Peters, Zeitschr. f. physikalische Chemie. **26**. 193 (1898).

Forinden jeg gaar over til Beskrivelsen af Akkumulatoren, maa jeg med et Par Ord omtale Processens Reversibilitetsgrad. I denne Henseende er Forholdene saa gunstige, som det overhovedet er muligt. Den Proces, som foregaar, er følgende:



Belyser man en ren og iltfri Ferrokloridopløsning, saa sker der, som rimeligt er, aldeles intet. Men dertil kommer, ved Nærværelse af Ilt, det ejendommelige Fænomen, som fremgaar af flere af Forsøgsrækkerne (se ovenfor under Iltens Indflydelse) at ved Nærværelse af tilstrækkelige, d. v. s. ækvivalente Mængder Merkurisalt bliver ved Belysningen den ikke-frivillige Proces, som udtrykkes ved ovenstaaende Ligning, foretrukket for den frivillige Proces, som udgøres af Ferrosaltets direkte Iltning, skøndt denne selv er følsom for de samme Straaler. Der gaar altsaa ikke noget Ferrosalt tabt ved direkte Iltning. Det eneste Tab, der da kan være Tale om, kan bevirkes derved, at der ved Hydrolyse af det nydannede Ferrisalt kan dannes noget Ferrihydroksyd, som muligt, ved en uheldig Forsøgsordning, kan udskilles paa Karrets Vægge, eller adsorberes af det udfældede Kalomel. Den første Mulighed kan udelukkes vilkaarligt, og den sidste ses at være udelukket gennem den Omstændighed, at samtlige Kalomelbundfald har været fuldkommen hvide.

Bortset fra disse mere tilfældige Muligheder for Tab, maa selve Processen, som det fremgaar baade af de tidligere foreliggende¹ og af mine nedenfor anførte Potentialmaalinger, være fuldstændig reversibel.

Det Element, der skulde opbygges paa Basis af den anvendte Proces, fik, efter at adskillige andre Konstruktioner var prøvede og forkastede, tilsidst følgende Form:

I en almindelig Glastragt, af Indhold ca. 200 ccm, som var lukket forneden, blev der lidt over Halsen (med Piceïn) fast-

¹ R. Peters, Zeitschr. f. physikalische Chemie. 26. 193 (1898).

kittet en gennemhullet Platinplade *a*, hvorpaa var svejset en Platintraad *b*, der gik ud gennem et Hul i Tragtens Side.

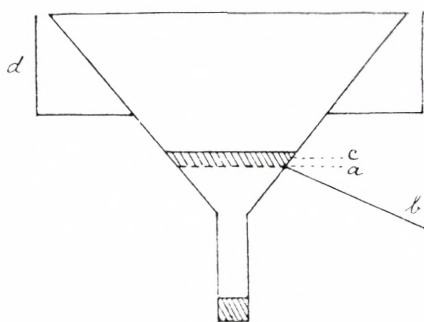


Fig. 1.

Paa Platinpladen var anbragt et Lag Platinasbest *c*. Hele Tragtten blev derpaa fyldt med den paa-gældende Opløsning og anbragt under Kwarts-Kvægsøvlampen, saaledes at Vædskeoverfladen befandt sig 1,5 cm under Lampe-rørets underste Kant. Da

Kalomelet i Begyndelsen af Belysningen var tilbøjeligt til at dække Vædskens Overflade som en fast Skorpe, blev Vædskeoverfladen stadig rørt om ved Hjælp af en Kulsyrestrøm. Det nydannede Kalomel sank efterhaanden til Bunds og aflejrede sig paa Asbestlaget som et kompakt Lag, der saa godt som fuldstændig forhindrede enhver Diffusion mellem den uforandrede Vædske under Platinpladen og den delvis omdannede Opløsning i Tragtens øverste Del. Som Følge heraf kunde den maalte Spænding holde sig næsten helt konstant gennem flere Døgn. Endnu større Konstans kan opnaas, naar man istedetfor at lukke Tragtten forneden forbinder den med en Kautschukslange og en anden mindre Tragt, som altsammen fyldes med den uforandrede Vædske. Ved en ringe Hævning af denne anden Tragt fortrænges det Vædske-lag, som staar nærmest over Platinasbesten og erstattes med Vædske af den oprindelige Sammensætning. Da denne er langt vægtfyldigere end den delvis omdannede Opløsning, som har afgivet en Del Kalomel, kan Elektroden, naar Rystelser undgaas, holde sin Spænding i lang Tid.

Tragtens øverste Del var omgivet af en Zinkkasse *d*, hvorigennem der stadig strømmede koldt Vand. Ved denne Forholdsregel i Forbindelse med Omrøringen lykkedes det at holde

Temperaturen i Vædskens Overflade under 40° ; i de dybere Lag var den naturligtvis betydelig lavere. Det fordampede Vand blev jævnlige erstattet, saa at Vædskeoverfladen stadig havde meget nær samme Afstand fra Lampen.

Spændingen blev maalt, idet der efter Belysningens Ophør blev anbragt en blank Platinelektrode i Tragtens øverste Del. Maalingen blev udført efter Kompensationsmetoden, med et Spejlgalvanometer som Nulinstrument.

Ved denne Forsøgsordning kunde det ikke undgaas, at Luftens Ilt i Løbet af en længere Forsøgsrække iltede noget Ferrosalt, uden at der dannedes en ækvivalent Mængde Kalomel. Naar den Ligevægtstilstand, som kunde opnaas under de givne Belysningsforhold og med den anvendte Opløsning, var naaet, skulde det Ferrisalt, som dannedes herudover ved direkte Iltning, egentlig omsætte sig med Kalomelet, saaledes at Koncentrationen af Ferrisalt igen sank til Ligevægtskoncentrationen. Dertil vilde dog behøves en langt kraftigere Røring, end her turde anvendes, naar Kalomellaget skulde forhindre Diffusion mellem Vædskerne paa begge Sider af Elektroden. Som Følge af denne mangelfulde Udjævning er de Spændinger, der blev maalt efter lang Tids Belysning, i næsten alle Forsøgsrækkerne væsentlig højere end dem, der svarer til den virkelige Omsætning, saaledes som den efter Forsøgenes Afslutning blev bestemt ad analytisk Vej. Den Ejendommelighed, som er omtalt ovenfor, at Ferrosaltets Omsætning med Merkurisalt gaar fremfor den direkte Iltning, borger dog for, at den Del af Spændingskurverne, som ligger lavere end den virkelige Ligevægtsspænding, netop svarer til den Proces, der skulde undersøges, medens den direkte Iltning først sætter ind, efter at Ligevægten er naaet. Den mangelfulde Omrøring bevirkede ogsaa, at Elementet straks efter Belysningens Ophør ofte gav en anden Spænding end efter nogen Tids Henstand, naar det nydannede Kalomel havde sat sig til Bunds og den ovenstaaende Vædske var kommen i Ro.

I de følgende Tabeller er opført Belysningstiderne samt de Tidsrum, efter hvilke Elementets Spænding blev maalt, efter at det havde henstaaet i Mørke, begge i Timer. Spændingerne er opgivne i Millivolt.

| 0,5-molar $FeCl_2, HgCl_2$ | | | 1-molar $FeCl_2, HgCl_2$ | | | 2-molar $FeCl_2, HgCl_2$ | | |
|----------------------------|----------|----------|--------------------------|----------|----------|--------------------------|----------|----------|
| Belysning | Henstand | Spænding | Belysning | Henstand | Spænding | Belysning | Henstand | Spænding |
| 2 | — | 10 | 4,5 | — | 40 | 2 | — | 14 |
| — | 20 | 9 | — | 17 | 57 | 2 | — | 29 |
| 2 | — | 19 | 2,5 | — | 70 | — | 18 | 58 |
| — | 22 | 15 | — | 22,5 | 73 | 2 | — | 67 |
| 5 | — | 26 | 3 | — | 62 | — | 4 | 64 |
| — | 19 | 20 | — | 21 | 60 | — | 18 | 65 |
| 2 | — | 28 | 5 | — | 70 | 2 | — | 71 |
| — | 22 | 19 | — | 19 | 66 | — | 3 | 66 |
| | | | 3 | — | 60 | — | 19 | 68 |
| | | | — | 45 | 51 | 5,5 | — | 61 |
| | | | | | | — | 18,5 | 82 |
| | | | | | | 2,5 | — | 86 |
| | | | | | | — | 3 | 85 |
| | | | | | | — | 18,5 | 86 |
| | | | | | | 2 | — | 88 |
| | | | | | | — | 22 | 93 |
| | | | | | | 4 | — | 103 |
| | | | | | | — | 44 | 107 |
| | | | | | | 3 | — | 108 |
| | | | | | | — | 21 | 107 |
| | | | | | | 3 | — | 104 |
| | | | | | | — | 188 | 127 |

| 3-molar $FeCl_2, HgCl_2$ | | | 4-molar $FeCl_2, HgCl_2$ | | | 4—6-molar $FeCl_2, HgCl_2$ | | |
|--------------------------|----------|----------|--------------------------|----------|----------|----------------------------|----------|----------|
| Belysning | Henstand | Spænding | Belysning | Henstand | Spænding | Belysning | Henstand | Spænding |
| 3 | — | 19 | 4 | — | 91 | 3 | — | 44 |
| — | 21 | 39 | — | 20 | 79 | — | 21 | 46 |
| 3 | — | 82 | 3 | — | 89 | 3 | — | 65 |
| — | 21 | 79 | — | 21 | 84 | — | 21 | 55 |
| 2 | — | 80 | 3 | — | 99 | 3 | — | 90 |
| — | 22 | 83 | — | 21 | 90 | — | 45 | 75 |
| 3 | — | 97 | 3 | — | 102 | 3 | — | 85 |
| — | 45 | 99 | — | 21 | 100 | — | 21 | 75 |
| 3 | — | 108 | 3 | — | 116 | 3 | — | 87 |
| — | 21 | 94 | — | 21 | 115 | — | 45 | 75 |
| 2 | — | 115 | 5 | — | 123 | 3 | — | 87 |
| — | 22 | 116 | — | 19 | 120 | — | 21 | 78 |
| 3 | — | 125 | 3 | — | 127 | 3 | — | 93 |
| — | 21 | 121 | — | 21 | 126 | — | 21 | 86 |
| 3 | — | 132 | 3 | — | 138 | | | |
| — | 21 | 126 | | | | | | |
| 2 | — | 123 | | | | | | |
| — | 22 | 123 | | | | | | |
| 3 | — | 134 | | | | | | |
| — | 45 | 122 | | | | | | |
| 3 | — | 131 | | | | | | |
| — | 21 | 128 | | | | | | |

I de vedføjede Figurer 2—7 er Kurverne lagt med særligt Hensyn til Spændingsværdierne efter Henstand (betegnede ved \odot), som maa antages at ligge nærmere ved Ligevægtstilstanden paa et givet Tidspunkt end Værdierne straks efter Belysningens Ophør (betegnede ved \times).

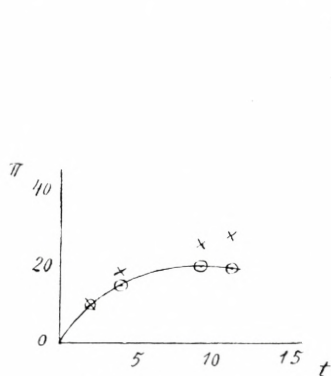


Fig. 2. 0,5-molar.

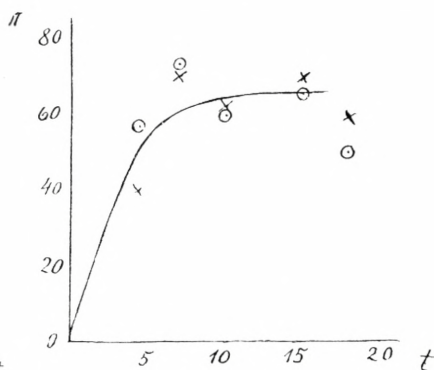


Fig. 3. 1-molar.

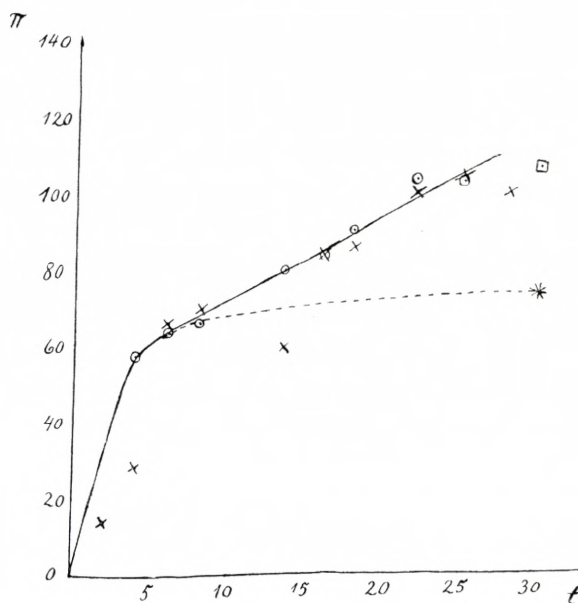


Fig. 4. 2-molar.

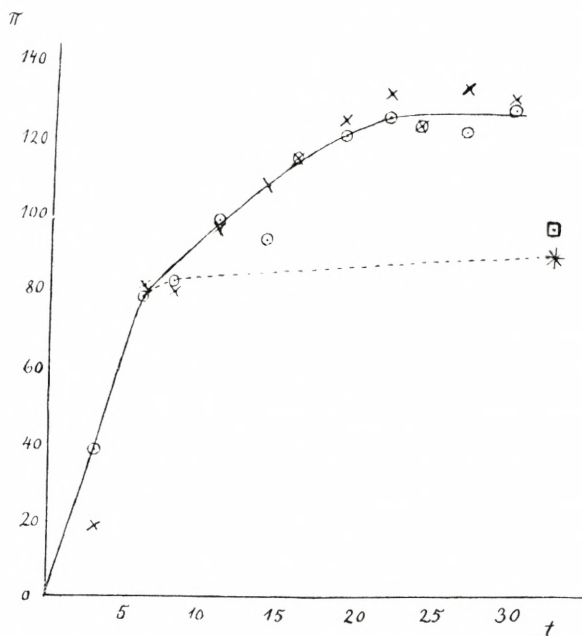


Fig. 5. 3-molar.

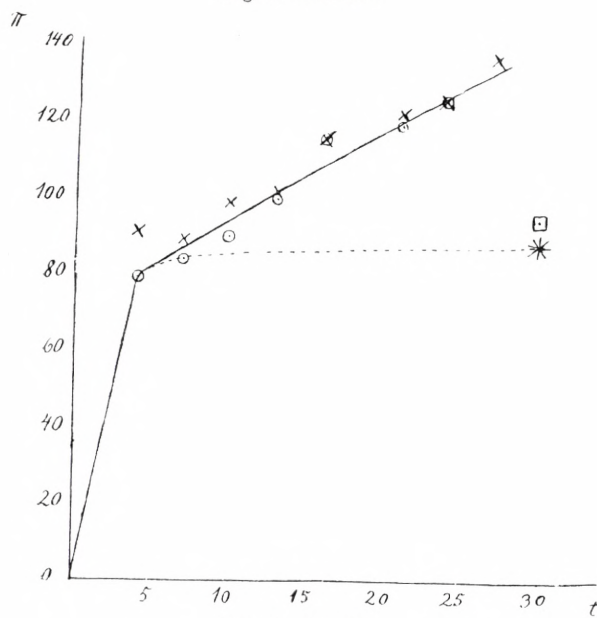


Fig. 6. 4-molar.

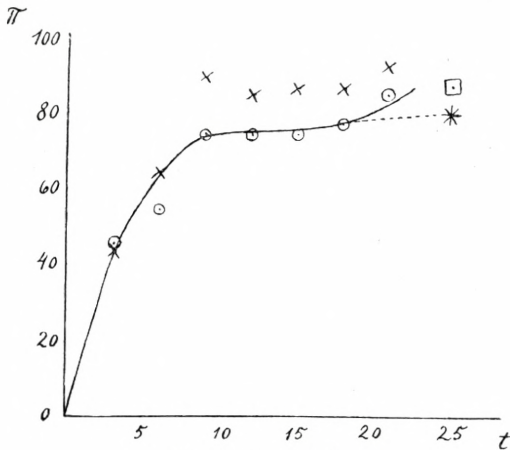


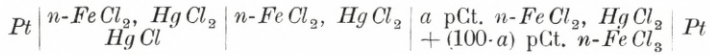
Fig. 7. 4—6-molar.

Efter den sidste Maaling blev Opløsningerne 2-, 3-, 4- og 4—6-molar analyserede, idet 2 ccm af Vædsken efter Omrøring og Filtrering blev titreret med Kaliumpermanganat, dels direkte, dels efter Reduktion med Svovlbrinte. Den ved denne Reduktion fremkomne Blanding af Merkurisulfid og Svovl blev samlet paa et vejet Filter, Svovlet udvasket med Svovlkulstof og Merkurisulfidet vejet. Følgende Tabel indeholder de i 2 ccm fundne Antal Millimol Ferro- og Merkurisalt, samt Omsætningen af Ferro- og Merkurisalt i pCt. af de oprindelige Mængder, beregnet ved Hjælp af Vædskens totale Ferrosaltindhold før og efter Belysningen.

| Styrke | Før Belysning | | Efter Belysning | | | Omsætning i pCt. | |
|---------|---------------|---------|-----------------|----------|---------|------------------|---------|
| | Ferro | Merkuri | Ferro | Fe-total | Merkuri | Ferri | Merkuri |
| 2-molar | 4,65 | 3,65 | 2,98 | 4,11 | 2,97 | 29 | 8 |
| 3- — | 5,44 | 5,14 | 4,95 | 5,86 | 4,87 | 16 | 12,1 |
| 4- — | 6,86 | 6,49 | 6,02 | 6,99 | 5,82 | 14 | 12 |
| 4-6 — | 6,28 | 8,81 | 5,68 | 6,18 | 8,18 | 8,2 | 5,8 |

Det ses heraf, at Differensen mellem de omsatte Mængder Ferro- og Merkurisalt, som jo er et Udtryk for den direkte Iltning af Ferrosaltet, er mindre i de koncentrerede end i de fortyndede Opløsninger og øjensynlig naar et Minimum ved den højeste Ferrosaltkoncentration (4-molar Opløsning).

For at kunne sammenligne disse analytisk fundne Om-
sætninger med Spændingsmaalingerne har jeg maalt Spæn-
dingen af en Række Elementer af Typen:



hvor n udtrykker Blandingens Normalitet med Hensyn til
Ferro- og Merkurisalt. Spændingen indstillede sig overalt
meget hurtigt og holdt sig konstant gennem flere Døgn.

| $n = 1$ | | | $n = 2$ | | |
|---------|---------|----------|---------|---------|----------|
| a | $100-a$ | Spænding | a | $100-a$ | Spænding |
| 96 | 4 | 50,5 | 95 | 5 | 67,6 |
| 94 | 6 | 62,8 | 90 | 10 | 84,6 |
| 92 | 8 | 69,9 | 85 | 15 | 94,2 |
| 90 | 10 | 78,2 | 80 | 20 | 99,4 |
| 80 | 20 | 95,5 | 75 | 25 | 106,2 |
| 70 | 30 | 104,9 | 70 | 30 | 110,4 |
| | | | 65 | 35 | 114,2 |
| | | | 60 | 40 | 119,9 |
| | | | 55 | 45 | 124,5 |
| | | | 50 | 50 | 127,7 |
| | | | 45 | 55 | 132,8 |
| | | | 40 | 60 | 137,7 |

| $n = 4$ | | | $n = 4 FeCl_2, 6 HgCl_2$ | | |
|---------|---------|----------|--------------------------|---------|----------|
| a | $100-a$ | Spænding | a | $100-a$ | Spænding |
| 95 | 5 | 69,9 | 95 | 5 | 77,5 |
| 90 | 10 | 84,4 | 90 | 10 | 92,6 |
| 80 | 20 | 102,8 | 80 | 20 | 109,8 |
| 70 | 30 | 113,0 | 70 | 30 | 118,9 |
| 60 | 40 | 117,0 | 60 | 40 | 125,5 |

Disse Maalinger er grafisk fremstillede i Fig. 8. Kurven
for den 1-molare Opløsning falder indtil 30 pCt. Ferrisalt
ganske sammen med de Spændinger, der kan beregnes af
R. Peters Maalinger¹ af $1/10$ -molare Ferro-Ferrielektroder. Det
fremgaar heraf, at Kompleksdannelsen med Merkurisaltet kun
i ringe Grad forrykker Forholdet mellem Ferro- og Ferriioner,
saaledes som det findes i rene, blandede Opløsninger af de
tilsvarende Klorider.

¹ Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**. 193 (1898).

Ved Hjælp af disse Spændingskurver har jeg grafisk interpoleret de Spændinger, der svare til de analytisk fundne Omsætninger af Ferro- og Merkurisalt. Disse Spændinger er indførte i Figurerne 4—7, Ferro-Spændingen som \square , Merkurisalt-Spændingen som $*$. De punkterede Kurver skal antyde, hvorledes selve Omsætningen maa tænkes at forløbe. De langt højere Spændinger, der er maalt, hidrører da fra den mangel-

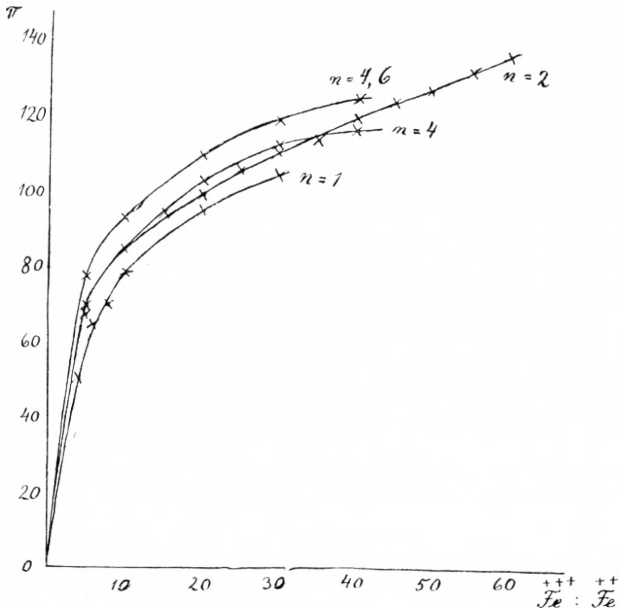


Fig. 8.

fulde Omrøring, idet det øverste Vædskeleg overalt har indeholdt langt mere Ferrisalt end de lavere Lag.

Der kan neppe være nogen Tvivl om, at de efter Belysningen fundne Tab af Merkurisalt med Tilnærmelse repræsenterer den Ligevægtstilstand, som kan naas under de givne Betingelser. Der rejser sig da det Spørgsmaal, hvorfor Processen allerede standser, naar der kun er dannet 6—12 pCt. Ferrisalt. Til Besvarelse af Spørgsmaalet frembyder der sig umiddelbart tre Muligheder, nemlig 1) at den modgaaende Proces foregaar saa hurtigt, at den sætter en Grændse for Lysprocessen, saa

snart der er dannet 6—12 pCt. Ferrisalt, 2) at den modgaaende Proces vel ikke i og for sig foregaar tilstrækkeligt hurtigt, men at den er lysfølsom, og 3) at den anvendte Lysintensitet netop kompenseres af det ved Processen fremkomne kemiske Potential.

Den anden Mulighed kan straks afvises, idet et Forsøg viste, at 1 gr Merkuriklorid + 10 ccm 4-molar Ferroklorid omsatte sig i samme, yderst ringe Grad, hvad enten Blandingen, der blev stærkt omrørt med en Kulsyrestrøm, blev holdt i Mørke eller belyst (i 2 Timer) i 2 cm Afstand fra Kvarts-Kvægsøvlampen. Omdannelsen af Ferri-Merkurosalt til Ferro-Merkurisalt har altsaa ingen maalelig Lysfølsomhed.

Den første Mulighed er efter derover anstillede Forsøg meget usandsynlig, idet Omsætningen mellem Kalomel og en 4-molar Ferrikloridopløsning selv ved 40° foregaar yderst langsomt.

Til Belysning af den tredje Mulighed er det værd at lægge Mærke til, at den relative, maksimale Omsætning stiger jævnt fra den 0,5-molare gennem de stærkere Opløsninger indtil den 3-molare, hvor den synes at naa en Maksimumsværdi. Det er sandsynligt, at dette Forhold hænger sammen med Absorptionen af det virksomme Lys, der da først i den 3-molare Opløsning skulde være fuldstændig. Den nærmere Diskussion af denne Mulighed, set i Forhold til de Resultater, der er opnaaet ved Undersøgelser af andre reversible Lysprocesser, maa dog opsættes, indtil nøjagtigere Maalinger af Følsomhedskurven kommer til at foreligge.

Da Forsøgene viste, at de virksomme Straaler kan gaa gennem Uviolglas og almindeligt Glas, har jeg løseligt undersøgt Sollysets Virkning, som dog paa Forhaand kunde ventes at være temmelig ringe, da Sollyset jo kun indeholder faa ultraviolette Straaler. Den 12te Maj blev opstillet to Elementer, med en 4-molar og en 4—6-molar Opløsning, paa en Altan i Hellerup. I Løbet af de tre første Solskinsdage gav disse

Elementer henholdsvis 22 og 32 Millivolt, hvorefter Spændingen steg jævnt. Men da det var umuligt ved den langsomme Omsætning, her foregik, at forhindre en relativt betydelig, direkte Itning, har de senere maalte Spændinger ingen Interesse.

Der er i Undersøgelsens Løb fundet forskellige Stoffer, saaledes navnlig Fluorider og Wolframater, der i høj Grad fremskynder den fotokemiske Omsætning mellem Ferro- og Merkurisalt. Men i begge Tilfælde mister Processen derved sin oprindelige, simple Karakter; der dannes Ferrihydroksyd og andre ubehagelige Biprodukter. Endnu værre er det, at Processen, i hvert Fald ved Nærværelse af Fluorider, gaar over til at blive frivillig, saaledes at den ikke længere kan benyttes til Indvinding af Lysenergi. En virkelig Forøgelse af Hastigheden uden disse Ulemper skulde nærmest vindes ved en optisk Sensibilisering, hvorved Processen kunde blive følsom for mere langbølget Lys, end det nu er Tilfældet. Men dertil er Udsigterne kun meget smaa.

Det er min Hensigt at fortsætte Undersøgelsen af den her omhandlede Proces, navnlig med Hensyn til den nøjagtige Bestemmelse af dens Farvefølsomhed.

Det allerede foreliggende viser, 1) at der her er fundet en ny og særlig simpel, reversibel fotokemisk Proces, 2) at den ved Processen opsparede Energi kan udnyttes som elektrisk Energi og 3) at det derpaa beroende Element beholder sin Spænding uforandret indenfor rimelige Tidsrum, altsaa udgør en elektrisk Lys-Akkumulator.

Det er mig en Glæde ogsaa her at kunne takke Bestyreren af Universitetets kemiske Laboratorium, Hr. Prof. Dr. E. Biilmann, for den overordentlige Interesse, han har udvist overfor mine fotokemiske Arbejder, og den Rundhaandethed, hvormed han har muliggjort deres Udførelse.

København, September 1911.