

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Theorie des Bleiaccumulators

Dolezalek, Friedrich

Halle a. S., 1901

III. Osmotische Theorie der Stromerzeugung

III.

Osmotische Theorie der Stromerzeugung.

Die vorstehenden thermodynamischen Erörterungen ermöglichen zwar eine sichere Entscheidung über die stromliefernden chemischen Prozesse zu treffen, einen tieferen Einblick in das Zustandekommen der Potentialdifferenz gewähren dieselben nicht, ein solcher ist nur von der Anwendung der neueren, von Nernst gegebenen „Osmotischen Theorie“ des galvanischen Elementes zu erhoffen; die Nernst'sche Theorie besitzt mithin auch für den Bleiaccumulator die grösste Bedeutung und wir müssen uns daher kurz mit den Grundbegriffen derselben vertraut machen.

Tauchen wir irgend einen Metallstab in einen Elektrolyten ein, so entsteht zwischen Metall und Flüssigkeit eine Potentialdifferenz, welche einen Strom von solcher Richtung zu erzeugen strebt, dass Metall in den Elektrolyten übergeführt wird. Diese von selbst auftretende Potentialdifferenz beweist, dass einem jeden Metall ähnlich wie einem löslichen Salz ein starkes Bestreben zukommt, in Lösung, d. h. in den Ionenzustand überzugehen. Nernst hat diese Eigenschaft der Metalle treffend als elektrolytische Lösungstension bezeichnet.

Sobald sich in der das Metall umgebenden Flüssigkeit Metallsalz gebildet hat, nimmt die Potentialdifferenz ab, da der osmotische Druck der Metallionen der Lösungstension entgegenwirkt. Erhöhen wir die Konzentration an Metallionen noch weiter, so wird schliesslich die Potentialdifferenz Null werden, sobald der osmotische Gegendruck der Metallionen gleich der Lösungstension geworden ist. Die Lösungstension ist also energetisch gleichwertig mit dem osmotischen Druck einer solchen Ionenlösung. Die Grösse der Potentialdifferenz, welche an der Berührungsstelle zwischen einem Metall und der Lösung eines seiner Salze auftritt, ergibt sich dann im Sinne der Nernst'schen Theorie folgendermassen. Lassen wir von dem Metall in die Lösung eine Elektrizitätsmenge von $1 F = 96\,540$ Coulomb übertreten, welche nach dem Faraday'schen Gesetz der Auflösung von 1 g-Äquivalent des Metalles entspricht, so wird eine Arbeit von $\varepsilon \cdot F$ Voltcoulomb geleistet, wenn ε die gesuchte Potentialdifferenz bezeichnet. Gleichzeitig werden $\frac{1}{n}$ g-Ionen des Metalles ($n =$ Wertigkeit) von dem Lösungsdruck P auf den osmotischen Druck p der Ionen in der Lösung gebracht, was einer Arbeit von $\frac{RT}{n} \ln \frac{P^1}{p}$ entspricht. Da nun der Vorgang der Auflösung

1) Wird 1 g-Mol. eines Gases oder eines in Lösung befindlichen Stoffes von dem Gas- bzw. osmotischen Druck p auf den Druck $p - dp$ gebracht, so wird

eines Metalles reversibel leitbar ist, so muss die elektrische Arbeit gleich der osmotischen sein. Drücken wir die Gaskonstante R in elektrischem Energiemass aus und verwenden Brigg'sche Logarithmen, so wird:

$$\varepsilon = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} = \frac{0,0001983}{n} T \log_{10} \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Der osmotische Druck ist in verdünnter Lösung der Ionenkonzentration proportional, wir können daher für das Verhältnis der Drucke auch das Verhältnis der Konzentrationen einführen und erhalten dann:

$$\varepsilon = \frac{0,0001983}{n} T \log_{10} \frac{C}{c} \text{ Volt, (10)}$$

worin C diejenige Ionenkonzentration darstellt, welche der Lösungstension das Gleichgewicht hält. Die Konzentration C wollen wir künftig ebenfalls kurz mit Lösungstension bezeichnen. Gleichung (10) wurde 1889 von Nernst entwickelt, sie bildet im Verein mit den obigen thermodynamischen Beziehungen von H. v. Helmholtz das Fundament der modernen Elektrochemie und hat seither zahlreiche Anwendungen und Bestätigungen erfahren. In folgenden Zeilen werden wir die Fruchtbarkeit derselben in ihrer Anwendung auf den Bleiaccumulator kennen lernen.

Die IONENTHEORIE zuerst auf den Accumulator angewandt zu haben ist das Verdienst von Le Blanc, welcher in seinem Lehrbuch der Elektrochemie vom Standpunkte dieser Theorie aus zuerst eine Erklärung der Stromerzeugung im Bleiaccumulator gegeben hat. 1 Jahr später ist von Liebenow eine davon abweichende Theorie der Stromerzeugung entwickelt worden. Da jedoch gegenwärtig kein Grund vorliegt, einer Theorie den Vorzug vor der anderen zu geben, wir vielmehr dieselben als vollkommen gleichwertig betrachten müssen, so sind in Folgendem beide Anschauungen wiedergegeben. Den einzigen Vorteil, den die Liebenow'sche Theorie vor der älteren Le Blanc'schen voraus hat, ist ihre Einfachheit und der Umstand, dass sie sich leichter in exakte Formeln fassen lässt.

eine Arbeit von $dA = vdp$ geleistet, wenn v das Volumen bedeutet. Nun ist nach dem Gasgesetz, welches nach van t'Hoff auch auf den osmotischen Druck in verdünnter Lösung anwendbar ist, $v = \frac{RT}{p}$ (R Gaskonstante, T absolute Temperatur). Es wird mithin $dA = RT \frac{dp}{p}$. Bei dem Übergang von dem Druck P auf den kleineren p findet mithin eine Arbeitsleistung statt von:

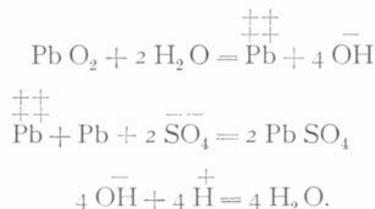
$$A = RT \int_p^P \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{P}{p}.$$

Theorie von Le Blanc.

Zur Erklärung der Entstehung der elektromotorischen Kraft im Accumulator nimmt Le Blanc an, dass auch dem Bleisuperoxyd, wie jedem anderen Stoffe, eine gewisse, endliche Löslichkeit in Wasser zukommt. Dieses in Lösung befindliche Superoxyd reagiert alsdann mit dem Wasser unter Bildung von vierwertigen Bleiionen und Hydroxylionen, entsprechend der Gleichung:



Bei der Entladung geben alsdann die vierwertigen Bleiionen zwei elektrische Ladungen an die Elektrode ab und treten mit einem $\overset{-}{\text{SO}}_4$ -Ion der Schwefelsäure zu festem Sulfat zusammen. An der Bleischwamm-Elektrode werden gleichzeitig die zwei Ladungen, welche an der positiven Elektrode dem Elektrolyten entzogen werden, demselben in Gestalt von einem $\overset{++}{\text{Pb}}$ -Ion wieder zugeführt, welches letztere sich mit einem $\overset{-}{\text{SO}}_4$ -Ion gleichfalls zu festem Sulfat vereinigt. Die frei werdenden $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionen der Säure bilden mit den $\overset{-}{\text{OH}}$ -Ionen Wasser. Im Sinne der Le Blanc'schen Theorie lässt sich also der Entladungsvorgang darstellen durch die reversibelen Gleichungen:

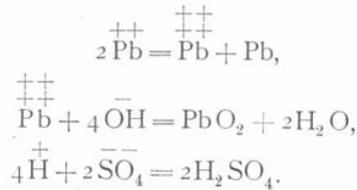


Ist alles Superoxyd und Blei verbraucht, so befindet sich an beiden Polen Bleisulfat.

Bei der Ladung der Zelle werden umgekehrt am positiven Pol die aus dem Sulfat stammenden zweiwertigen Bleiionen durch Aufnahme

von Elektrizität in $\overset{++}{\text{Pb}}$ -Ionen verwandelt, welche alsdann mit dem Wasser reagieren und Superoxyd bilden, sobald ihre Konzentration den der Löslichkeit des Superoxydes entsprechenden Betrag erreicht hat. An der negativen Elektrode gehen die $\overset{++}{\text{Pb}}$ -Ionen durch Abgabe ihrer Ladungen in den metallischen Zustand über. Der Ladungsvorgang lässt sich mithin durch die Gleichungen veranschaulichen:





Der Vorgang bei der Ladung ist also gerade der umgekehrte wie bei der Entladung. Die Le Blanc'sche Theorie stellt mithin den Accumulator als ein vollkommen reversibles Element dar; es ist dies der wesentliche Unterschied zwischen der Le Blanc'schen Theorie und der oben gegebenen Auffassung von Elbs. In rein chemischer Beziehung ist natürlich diese ionentheoretische Erklärung der Vorgänge im Bleiaccumulator, sowie auch die folgende von Liebenow vollkommen identisch mit unserer Fundamentalgleichung (1).

Die Existenz des vierwertigen Bleies in saurer Lösung ist mehrfach erwiesen. Bereits 1893 hat H. Friedrich gefunden, dass sich das Chlorid des vierwertigen Bleies (PbCl_4) bildet (also auch vierwertige Bleiionen), wenn man Bleisuperoxyd in konzentrierte Salzsäure einträgt. 1896 hat dann Elbs gezeigt, dass sich durch Elektrolyse von Bleidiacetat unter geeigneten Bedingungen Bleitetracetat zu bilden vermag. Bald darauf ist es Förster¹⁾ gelungen, das Bleitetrachlorid und sein Ammoniumdoppelsalz elektrolytisch aus Bleichlorid darzustellen. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass sich auch bei der Elektrolyse von Bleisulfatlösungen vierwertige Bleiionen zu bilden vermögen und dass Bleisuperoxyd in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure solche Ionen abzuspalten vermag.

Theorie von Liebenow.

Eine bezüglich des Vorganges an der Superoxydelektrode von der obigen verschiedene Theorie hat 1896 Liebenow²⁾ entwickelt. Liebenow geht von der Annahme aus, dass in einer Bleisulfatlösung ausser $\begin{array}{c} ++ \\ \text{Pb} \\ ++ \end{array}$ - und $\begin{array}{c} - \\ \text{SO}_4 \\ - \end{array}$ -Ionen auch zweifach negativ geladene $\begin{array}{c} - \\ \text{PbO}_2 \\ - \end{array}$ -Ionen vorhanden sein müssen, indem die $\begin{array}{c} ++ \\ \text{Pb} \\ ++ \end{array}$ -Ionen sich mit den $\begin{array}{c} - \\ \text{O} \\ - \end{array}$ -Ionen des Wassers zu einem gewissen Bruchteil zu $\begin{array}{c} - \\ \text{PbO}_2 \\ - \end{array}$ -Ionen vereinigen werden. Die Superoxydelektrode ist als eine bezüglich der $\begin{array}{c} - \\ \text{PbO}_2 \\ - \end{array}$ -Ionen reversiblele Elektrode zu betrachten, gerade so wie z. B. Zink in Zinksulfat eine bezüglich der Zinkionen reversiblele Elektrode darstellt. Bei der Entladung spielt sich dann folgender Vorgang ab. An der positiven Elektrode tritt Bleisuperoxyd in Gestalt von $\begin{array}{c} - \\ \text{PbO}_2 \\ - \end{array}$ -Ionen in die Lösung.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. III, p. 525. 1897.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. II, p. 420 u. 653. 1896.

Da diese jedoch an PbO_2 -Ionen gesättigt ist, so reagieren dieselben mit den H^+ -Ionen der Säure unter Bildung von Pb^{++} -Ionen und Wasser nach der Gleichung:



Die Bleiionen vereinigen sich hierauf mit dem SO_4 -Ion der Säure zu festem Sulfat:



Der Vorgang an der negativen Elektrode ist der gleiche wie bei der Le Blanc'schen Theorie und besteht in dem Übergang von Blei in den Ionenzustand.

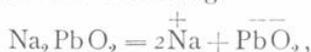
Bei der Ladung werden umgekehrt am negativen Pol die Pb^{++} -Ionen, am positiven Pol die PbO_2 -Ionen aus der Lösung gefällt. In dem Masse, wie die Ionen verbraucht werden, liefert das an den Elektroden angehäufte Sulfat neue Mengen nach, und zwar Pb^{++} -Ionen durch direkte Dissociierung des Sulfates und PbO_2 -Ionen durch hydrolytische Spaltung:



oder einfacher geschrieben:



Um dieser Theorie eine sichere Stütze zu verleihen, ist es erforderlich, die Existenz von PbO_2 -Ionen zu erweisen. Dieser Nachweis ist auch von Liebenow und Strasser¹⁾ erbracht worden. Sie elektrolysierten zu diesem Zwecke Natronlauge, die mit Bleihydroxyd gesättigt war und beobachteten, dass der Bleigehalt in der Anodenflüssigkeit nach der Elektrolyse stark zugenommen hatte, das Blei musste daher als Anion dem positiven Strom entgegengewandert sein, d. h. das Natriumplumbit wird dissociert sein nach der Gleichung:



womit die Existenz von PbO_2 -Ionen erwiesen ist. Dieser Beweis ist allerdings nur für alkalische Lösung und nicht für verdünnte Schwefelsäure erbracht. Es ist daher von gegnerischer Seite mehrfach bestritten worden, dass PbO_2 -Ionen in saurer Lösung existenzfähig seien.

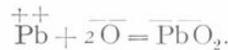
Nun besteht jedoch im Sinne der modernen Lösungstheorie zwischen einer sauren und alkalischen Flüssigkeit gar kein qualitativer, sondern nur ein quantitativer Unterschied, indem sich eine saure Lösung von einer alkalischen nur dadurch unterscheidet, dass sie mehr H^+ -Ionen und

1) Zeitschr. f. Elektrochem. II, p. 653. 1896.

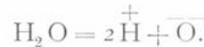
weniger $\overline{\text{OH}}$ -Ionen als letztere enthält. Es müssen daher alle Ionen, welche in einer alkalischen Lösung auftreten, bis zu einer gewissen (wenn auch häufig sehr kleinen) Konzentration ebenfalls in saurer Lösung existenzfähig sein. Man muss folglich auch in verdünnter Schwefelsäure, welche Bleisalze enthält, das Vorhandensein von $\overline{\text{PbO}_2}$ -Ionen zugeben; es ist sogar leicht möglich, die Konzentration an $\overline{\text{PbO}_2}$ -Ionen in bleisulfathaltiger Schwefelsäure direkt zu berechnen. Hierzu ist es nur erforderlich, die Konzentration der Superoxydionen in verdünnter Natronlauge d. h. die Löslichkeit des Bleihydroxydes in Natronlauge zu kennen.

Zwei Bestimmungen, welche ich zu diesem Zweck ausführte, ergaben für 0,066 norm. Lauge bei 24° C. im Mittel einen Gehalt von 0,00305 g-Mol. Na_2PbO_2 im Liter. Da eine derartige Berechnung der Ionenkonzentration doch nur der Grössenordnung nach ausführbar ist, wollen wir das Natriumplumbit als vollkommen gespalten annehmen. Die Konzentration der $\overline{\text{PbO}_2}$ -Ionen beträgt daher höchstens 0,003 g-Mol. pro Liter. Die zugehörige Konzentration der Lauge (Hydroxyliken) ergibt sich nach Abzug der zur Plumbitbildung verbrauchten Menge zu 0,054 g-Mol. pro Liter.

Nun können wir uns, wie erwähnt, die Superoxydionen entstanden denken durch Reaktion von Bleiionen mit den Sauerstoffionen des Wassers:



Die $\overline{\text{O}}$ -Ionen bilden sich aus dem Wasser nach der Gleichung:



Das Gesetz der chemischen Massenwirkung auf die beiden letzten Reaktionen angewandt ergibt, wenn wir die Ionenkonzentrationen durch die eingeklammerten chemischen Symbole bezeichnen:

$$[\overline{\text{PbO}_2}] = \text{konst.} [\overset{++}{\text{Pb}}] \cdot [\overline{\text{O}}]^2$$

$$[\overline{\text{O}}] = \frac{\text{konst.}}{[\overset{+}{\text{H}}]^2},$$

woraus folgt:

$$[\overline{\text{PbO}_2}] = \text{konst.} \frac{[\overset{++}{\text{Pb}}]}{[\overset{+}{\text{H}}]^4} \dots \dots \dots (11)$$

Die $\overline{\text{PbO}_2}$ -Ionen-Konzentration ist also proportional der ersten Potenz der Bleiionenkonzentration und umgekehrt proportional der vierten Potenz der Konzentration an Wasserstoffionen (Säuretitler).

Nun berechnet sich die $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionen-Konzentration in obiger Lauge aus der von Kohlrausch und Heydweiller ermittelten Konstanten der ersten Dissociationsstufe des Wassers von:

$$\left[\overset{+}{\text{H}}\right] \cdot \left[\overset{-}{\text{OH}}\right] = 1,1 \cdot 10^{-14} \quad (24^{\circ} \text{C.})$$

zu $2,2 \cdot 10^{-13}$, wenn wir für $\left[\overset{-}{\text{OH}}\right]$ den Wert für 90 proz. Dissociation der Lauge von 0,05 einsetzen. Die Löslichkeit des Bleihydroxydes beträgt in reinem Wasser nach den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch und Rose¹⁾ $4 \cdot 10^{-4}$ g-Mol. pro Liter. Es ist daher angenähert:

$$\left[\overset{++}{\text{Pb}}\right] \cdot \left[\overset{-}{\text{OH}}\right]^2 = (4 \cdot 10^{-4})^3 = \text{ca. } 0,64 \cdot 10^{-10}$$

und für 0,05 normale Lauge:

$$\left[\overset{++}{\text{Pb}}\right] = \frac{0,6 \cdot 10^{-10}}{\left[\overset{-}{\text{OH}}\right]^2} = \text{ca. } 2 \cdot 10^{-8}.$$

Aus den angegebenen Werten für $\left[\overset{++}{\text{Pb}}\right]$, $\left[\overset{+}{\text{H}}\right]$ und $\left[\overset{-}{\text{PbO}_2}\right]$ berechnet sich der Proportionalitätsfaktor zu $0,3 \cdot 10^{-45}$, so dass wir zur Berechnung der Konzentration an Superoxydionen die Gleichung erhalten:

$$\left[\overset{-}{\text{PbO}_2}\right] = 0,3 \cdot 10^{-45} \frac{\left[\overset{++}{\text{Pb}}\right]}{\left[\overset{+}{\text{H}}\right]^4} \quad \dots \quad (12)$$

Es besitzt also in einer Lösung, welche an Bleisalz und Säure normal ist, die Konzentration der Superoxydionen den ausserordentlich geringen Betrag von 10^{-45} g-Mol. pro Liter. In schwefelsaurer Lösung ist sie infolge der geringen Löslichkeit des Bleisulfates noch beträchtlich kleiner. Für 0,1 molekulare Säure haben wir z. B. zu setzen $\left[\overset{+}{\text{H}}\right] = 0,2$.

Die Löslichkeit des Bleisulfates in Wasser beträgt nach Fresenius,²⁾ sowie nach Kohlrausch und Rose,¹⁾ $1,4 \cdot 10^{-4}$ g-Mol. pro Liter. Bei Annahme vollkommener Dissociation ergibt daher das Massenwirkungsgesetz:

$$\left[\overset{++}{\text{Pb}}\right] \cdot \left[\overset{-}{\text{SO}_4}\right] = (1,4 \cdot 10^{-4})^2 = 2 \cdot 10^{-8}.$$

In obiger Schwefelsäure ist $\left[\overset{-}{\text{SO}_4}\right] = \text{ca. } 0,1$ und daher:

$$\left[\overset{++}{\text{Pb}}\right] = \text{ca. } 2 \cdot 10^{-7}.$$

Formel (12) ergibt alsdann:

$$\left[\overset{-}{\text{PbO}_2}\right] = \text{ca. } 4 \cdot 10^{-50} \text{ g-Mol. pro Liter.}$$

1) Wied. Ann. 50, p. 135. 1893.

2) Lieb. Ann. 59, p. 125.

Diese geringe Konzentration ist jedoch, worauf Nernst¹⁾ hingewiesen hat, durchaus kein Grund, dass dieselbe nicht elektromotorisch wirksam sein sollte; scheidet sich doch aus Kalium-Silbercyanid-Lösung das Silberion selbst bei grossen Stromdichten quantitativ ab, obgleich nur sehr wenig Silberionen in einer solchen Lösung vorhanden sind. Zwar würden die in unmittelbarer Nähe der Elektrode vorhandenen Ionen sehr bald erschöpft sein, wenn nicht aus dem an den Elektroden angehäuften Sulfat nach der Fällung sich sofort neue $\text{Pb}\overline{\text{O}_2}$ -Ionen bilden würden.

Übrigens ist auch die Konzentration der von Le Blanc seiner Theorie zu Grunde gelegten Pb^{++} -Ionen äusserst gering, was daraus hervorgeht, dass verdünnte Schwefelsäure, welche mit Bleisuperoxyd in Berührung war, also an Pb^{++} -Ionen gesättigt ist, dadurch keine nachweisbare Oxydationsfähigkeit angenommen hat, was der Fall sein müsste, wenn merkliche Mengen Pb^{++} -Ionen in Lösung gegangen wären.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch die Fähigkeit des Bleisuperoxydes, gut metallisch zu leiten, sehr dafür spricht, dass dasselbe direkt als Ion in einen Elektrolyten einzutreten vermag.

Wir wollen nun im Sinne der Liebenow'schen Theorie die oben entwickelte Nernst'sche Formel in Anwendung bringen. Bezeichnen wir die Lösungstension der Superoxydelektrode für $\text{Pb}\overline{\text{O}_2}$ -Ionen mit C_o , diejenige der Bleischwammlektrode für Pb^{++} -Ionen mit C_p und die Ionenkonzentrationen in der Säure durch die eingeklammerten chemischen Symbole, so ist die Potentialdifferenz der Superoxydelektrode gegen die Säure gegeben durch:

$$\varepsilon_o = -\frac{RT}{2} \ln \frac{C_o}{[\text{Pb}\overline{\text{O}_2}]}$$

und diejenige der Bleielektrode:

$$\varepsilon_p = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p}{[\text{Pb}^{++}]}$$

Die gesamte elektromotorische Kraft des Accumulators ergibt sich dann durch die Differenz der Einzelpotentiale zu:

$$E = \varepsilon_p - \varepsilon_o = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p \cdot C_o}{[\text{Pb}^{++}] [\text{Pb}\overline{\text{O}_2}]} \dots \dots \dots (13)$$

1) Zeitschr. f. Elektrochem. VI, p. 46. 1899.

2) Da die Superoxydelektrode negativ geladene Ionen in die Lösung entsendet, ist dieser Potentialsprung negativ in Rechnung zu setzen.

oder für Zimmertemperatur ($T = 273 + 18$) und Brigg'sche Logarithmen:

$$E = 0,0288 \log^{10} \frac{C_o \cdot C_p}{\left[\overline{\text{PbO}_2} \right] \left[\overline{\text{Pb}} \right]} \quad \dots \quad (14)$$

Die Lösungstensionen C_o und C_p sind für gegebene Temperatur konstante Grössen. Es lässt sich daher aus dieser Gleichung unmittelbar das Resultat entnehmen, dass die elektromotorische Kraft E mit der Konzentration der $\overline{\text{PbO}_2}$ - und $\overline{\text{Pb}}$ -Ionen abnehmen muss. In alkalischer Lösung, wo, wie wir oben sahen, viele $\overline{\text{PbO}_2}$ -Ionen vorhanden sind, muss hier nach E erheblich kleiner sein als in Schwefelsäure, desgleichen in Lösungen leicht löslicher Bleisalze, welche viele $\overline{\text{Pb}}$ -Ionen enthalten. Thatsächlich beträgt auch die elektromotorische Kraft des Accumulators in Natronlauge, welche mit Bleihydroxyd gesättigt ist, nur ca. 0,8 Volt, gleichfalls ist sie auch in saurer Bleinitratlösung erheblich geringer als in Schwefelsäure. Vermindern wir umgekehrt die $\overline{\text{Pb}}$ -Ionen-Konzentration und damit nach Gleichung (11) auch die Konzentration der $\overline{\text{PbO}_2}$ -Ionen, so muss die elektromotorische Kraft ansteigen. Dieser Fall liesse sich vielleicht durch Ausfällen des Sulfates mittels Schwefelwasserstoff realisieren. Eine quantitative Anwendung der osmotischen Theorie werden wir im folgenden Kapitel kennen lernen.

IV.

Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Säurekonzentration.

a) Allgemein gültige Beziehungen.

Bereits Planté hatte beobachtet, dass die elektromotorische Kraft seines Sekundärelementes mit der Konzentration der Schwefelsäure ein wenig ansteigt. Genauere, auf ein grösseres Konzentrationsgebiet ausgedehnte Messungen sind jedoch erst von Heim¹⁾ ausgeführt.

Eine Tudor-Zelle wurde nach und nach, und zwar jedesmal um etwa 5 Proz. fortschreitend, mit Säure von immer höherer Konzentration gefüllt. Die Zelle wurde mehrere Male geladen und entladen, und hierauf 15

1) Elektrotechn. Zeitschr. X, H. 4. 1889.