

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Theorie des Bleiaccumulators

Dolezalek, Friedrich

Halle a. S., 1901

IV. Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Säurekonzentration

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

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

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.

bis 18 Stunden nach der letzten Ladung, nach welcher Zeit die Überspannung verschwunden war, die elektromotorische Kraft (bei ca. 15° C.)

und zugleich die Säuredichte gemessen. Die Resultate sind in Fig. 3 wiedergegeben. Die elektromotorische Kraft steigt fast genau proportional dem Säuregehalt an.

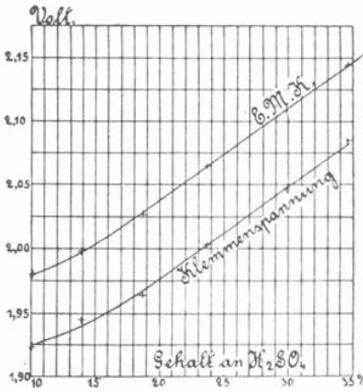


Fig. 3.

Eine weitere eingehende Untersuchung über den Einfluss der Säuredichte auf die elektromotorische Kraft verdankt man F. Streintz.¹⁾ Zur Messung wurden wie von seiten Heim's Tudor-Accumulatoren verwandt. In Tabelle 3 sind die Resultate dieser Untersuchung wiedergegeben und zwar bedeutet z den Säuregehalt in Grammen pro Liter, und E_x die elektromotorische Kraft. Die

Werte von E sind gleichfalls eine lineare Funktion des Säuregehaltes, wie die Übereinstimmung mit den nach der Formel:

$$E_x = 1,850 + 0,00057 \cdot z \quad (15)$$

berechneten Werten beweist.

Tabelle 3.

z	E_x	
	gemessen	berechnet
86,3	1,900	1,899
166,1	1,950	1,945
236,7	1,987	1,985
296,9	2,021	2,019
366,3	2,055	2,059
425,2	2,087	2,092
470,0	2,116	2,118
516,3	2,149	2,144
570,4	2,173	2,175
611,6	2,195	2,199
640,9	2,217	2,215
684,2	2,235	2,240

Auch Gladstone und Hibbert²⁾ haben Messungen der elektromotorischen Kraft bei verschiedenen Säurekonzentrationen ausgeführt und erhielten folgende Werte:

1) Wied. Ann. 46, p. 449. 1892.

2) Elektrotechn. Zeitschr. 13, p. 436. 1892.

Tabelle 4.

Dichte	% H_2SO_4	Elektromotorische Kraft
1,045	6,5	1,887
1,065	9,5	1,898
1,080	11,5	1,915
1,115	16,2	1,943
1,157	21,7	1,978
1,217	29,2	2,048
1,254	33,7	2,088
1,335	43,0	2,170

Die erwähnten Messungen von Heim, Streitz, Gladstone und Hibbert stimmen bezüglich ihres relativen Verlaufes gut miteinander überein, die absoluten Werte weichen jedoch merklich voneinander ab, was teilweise in der Verschiedenheit der Beobachtungstemperatur, grösstenteils jedoch nur durch Aichungsfehler der verwandten Messinstrumente oder durch Verunreinigung der Säure erklärt werden kann.

Mit einer aus chemisch reinen Stoffen angefertigten Zelle habe ich durch Vergleich mit einem Weston-Normalelement folgende Werte erhalten. Die elektromotorische Kraft des Westonelementes wurde hierbei zu 1,0220 Volt ($15^\circ C.$) angenommen:

Tabelle 5.

Dichte	% H_2SO_4	Elektromotorische Kraft ($15^\circ C.$)
1,050	7,37	1,906
1,150	20,91	2,010
1,200	27,32	2,051
1,300	39,19	2,142
1,400	50,11	2,233

Die Kräfte sind ein wenig grösser als die nach der Streitz'schen Formel (15) berechneten, doch betragen die Abweichungen meist weniger als 1 Prozent.

Wir wollen jetzt versuchen uns theoretisch über die Ursache der Zunahme der elektromotorischen Kraft mit der Säuredichte Rechenschaft zu geben und zwar wollen wir dies zunächst an Hand eines einfachen thermodynamischen Kreisprozesses ausführen.¹⁾ Zu diesem Zweck wollen wir uns zwei Accumulatoren, welche mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration gefüllt sind, mit ihren elektromotorischen

1) Zeitschr. f. Elektrochem. IV, H. 15. 1897/98, und Wied. Ann. 65, p. 894. 1898.

Kräften gegeneinander geschaltet (die gleichnamigen Pole verbunden) denken, und zwar möge Accumulator I mit konzentrierterer Säure gefüllt sein als Accumulator II. Da nun die elektromotorische Kraft von I höher ist als von II, so können wir diesem System elektrische Energie entnehmen, wobei Accumulator I entladen und Accumulator II geladen wird. Der Verbrauch der festen Stoffe, PbO_2 , Pb und PbSO_4 in dem einen Accumulator wird mithin durch die Bildung einer gleichen Menge derselben Stoffe in dem anderen Accumulator vollkommen gedeckt und es bleibt als stromliefernder Prozess gleichsam nur die Überführung von H_2SO_4 von der konzentrierteren Lösung in I in die verdünntere in II und von H_2O von II nach I. Bei einer Entnahme von 96 540 Coulomb, welche der Zersetzung von 1 g-Aeq. entspricht, beträgt die Änderung an freier Energie:

$$A = \Delta E \ 96\ 540 \text{ Voltcoulomb,}$$

wenn wir mit ΔE die Differenz der elektromotorischen Kräfte von I und II bezeichnen.

Die Berechnung von A können wir noch auf zwei anderen, voneinander unabhängigen Wegen durchführen, einmal durch Benutzung der Wärmetönung, welche den Schwefelsäure- und Wassertransport begleitet, und des Temperaturkoeffizienten von ΔE und zweitens auf dem Wege der isothermen Destillation, indem wir die Rechnungen, welche H. v. Helmholtz für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Kalomelementes von der Konzentration seiner Lösungen entwickelt hat, auf den Accumulator in Anwendung bringen. Bei der Wichtigkeit, welche diese Berechnungen für die Accumulatortheorie besitzen, wird es sich empfehlen, beide Wege zu verfolgen.

Die Verdünnungswärme der Schwefelsäure ist von J. Thomsen¹⁾ gemessen worden; aus der von ihm gegebenen empirischen Formel folgt, dass die Wärmeentwicklung beim Vermischen von a g-Mol. H_2SO_4 mit b g-Mol. H_2O gegeben ist durch

$$W = \frac{a \cdot b}{b + 1,798a} 17\ 860 \text{ cal.}$$

Die einen Schwefelsäuretransport von Accumulator I nach II begleitende Wärmeentwicklung ist offenbar gegeben durch die Differenz der Beimischungswärme von Schwefelsäure zu Lösung in I und derjenigen zu Lösung in II und die einer Wasserüberführung entsprechende Wärmetönung durch die Differenz der Beimischungswärme von Wasser zu Lösung in I und Lösung in II.

Die Beimischungswärme von 1 H_2SO_4 bez. 1 H_2O zu einer grossen Menge einer Schwefelsäurelösung von a g-Mol. H_2SO_4 und b g-Mol.

1) Thermochem. Untersuchungen III, p. 54.

H₂O ist gegeben durch die partiellen Differentialquotienten von W nach a bez. nach b . Bezeichnen wir erstere mit Q , letztere mit Q' , so ist:

$$Q = \frac{\partial W}{\partial a} = \frac{17860 b^2}{(b + 1,798 a)^2} \text{ cal.} \dots \dots \dots (16)$$

$$Q' = \frac{\partial W}{\partial b} = \frac{1,798 a^2}{(b + 1,798 a)^2} 17860 \text{ cal.} \dots \dots \dots (17)$$

Die dem stromliefernden Prozess in unserem System von zwei gegeneinander geschalteten Accumulatoren entsprechende Änderung der Gesamtenergie (Wärmetönung) U ist also:

$$U = Q_{II} - Q_I + Q'_I - Q'_{II},$$

wenn wir durch die Indices I und II die Werte für die beiden Accumulatoren bezeichnen.

Nun besteht nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie in Helmholtz'scher Form zwischen der Änderung der freien Energie A , ihrem Temperaturkoeffizienten $\partial A / \partial T$ und der Wärmetönung U eines Prozesses bekanntlich die Beziehung (Seite 14)

$$A = U + T \frac{\partial A}{\partial T}.$$

Beachtet man, dass:

$$A = 96540 \Delta E \text{ Voltcoulomb}$$

und 1 Voltcoulomb äquivalent 0,239 g-cal. ist, so wird

$$\Delta E = \frac{U}{23073} + T \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \text{ Volt} \dots \dots \dots (18)$$

Da der Temperaturkoeffizient des Accumulators mit seiner Abhängigkeit von der Säurekonzentration gemessen ist, so haben wir alle Daten zur Berechnung von ΔE .

Wie erwähnt, können wir die Berechnung von ΔE noch auf einem zweiten, von obigem unabhängigen Wege durchführen. Die Arbeit, welche die Überführung von 1 H₂SO₄ von I nach II zu leisten vermag, ist gegeben durch die Differenz der Beimischungsarbeit von 1 H₂SO₄ zu II und derjenigen zu I. Zur Berechnung der Beimischungsarbeit denken wir uns die Beimischung in der Art ausgeführt, dass wir zunächst zu 1 g-Mol. H₂SO₄ aus dem Accumulator soviel Wasser isotherm hinüber destillieren, dass die Schwefelsäure auf gleiche Konzentration mit der Accumulatorsäure gebracht ist; die so verdünnte Säure können wir dann ohne Arbeitsaufwand oder Arbeitsgewinn dem Accumulator beimengen. Sind in der Accumulatorsäure auf 1 g-Mol. Schwefelsäure $n = b/a$ g-Mol. Wasser enthalten, so haben wir n g-Mol. Wasser zu destillieren. Bezeichnen wir die konstante Wasserdampfspannung der Accumulatorsäure mit p_1 bez. p_2 , den variablen Druck über dem g-Mol. Säure mit p , so ist die Destillationsarbeit pro 1 g-Mol. Wasser (vergl. Anmerkung auf Seite 19)

$$RT \ln \frac{p_1}{p} \text{ bez. } RT \ln \frac{p_2}{p},$$

worin R die auf 1 g-Mol. bezogene Gaskonstante bedeutet. Bei Destillation von n_1 - bez. n_2 -g-Mol. Wasser gewinnen wir daher eine Arbeit von

$$A_I = RT \int_0^{n_1} \ln \frac{p_1}{p} dn \text{ bez. } A_{II} = RT \int_0^{n_2} \ln \frac{p_2}{p} dn.$$

Die mit der Überführung von 1 g-Mol. H_2SO_4 von I nach II verbundene Arbeitsleistung ist daher

$$\begin{aligned} A_{II} - A_I &= RT \int_0^{n_2} \ln \frac{p_2}{p} dn - RT \int_0^{n_1} \ln \frac{p_1}{p} dn. \\ &= RT (n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p dn) \dots (19) \end{aligned}$$

Die Wasserüberführung von Accumulator II nach Accumulator I vermag eine Arbeit zu leisten, welche gleich der Destillationsarbeit von 1 g-Mol. Wasser von II nach I, also gleich

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

ist. Drücken wir die Gaskonstante R in elektrischem Energiemass aus, setzen wir also

$$\frac{R}{96540 \text{ Coulomb}} = 0,860 \cdot 10^{-4} \text{ Volt},$$

so haben wir zur Berechnung von ΔE die Gleichung

$$\Delta E = 0,860 \cdot 10^{-4} T \left(n_2 \ln p_2 + \ln \frac{p_2}{p_1} - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p dn \right)$$

oder bei Verwendung Brigg'scher Logarithmen

$$\Delta E = 1,983 \cdot 10^{-4} T \left(n_2 \log p_2 + \log \frac{p_2}{p_1} - n_1 \log p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \log p dn \right). \quad (20)$$

Da wir nun dank der Bemühungen von Dieterici¹⁾ in dem Besitze äusserst exakter Dampfspannungsmessungen von Schwefelsäurelösungen sind, so haben wir auch in diesem Falle alle Daten zur Berechnung von ΔE .

1) Dieterici, Wied. Ann. 50, p. 61. 1893.

Um die beiden für ΔE gewonnenen Formeln an der Erfahrung zu prüfen, habe ich eine aus reinem Bleioxyd hergestellte Zelle in schmelzendes Eis gesetzt, mit verschiedenen Schwefelsäurelösungen gefüllt und sodann die zugehörigen elektromotorischen Kräfte gemessen. Die Resultate enthält folgende Tab. 6. Die Werte der Wasserdampfspannungen p sind den ebenfalls bei 0° C. ausgeführten Messungen von Dieterici entnommen.

Die berechneten Werte der elektromotorischen Kraft wurden dadurch erhalten, dass mittels der Formeln (18) und (20) die Differenzen von E gegen den Wert von III (2,103 Volt) berechnet und dann zu diesem hinzugefügt wurden.

Um die Formeln (18) und (20) auch an einem technischen Accumulator zu prüfen, habe ich den an Tudor-Accumulatoren vorgenommenen Messungen von Heim und Streintz, soweit es die Angaben über Temperatur, Temperaturkoeffizient u. s. w. erlaubten, die gleichen Differenzen entnommen und die mittels dieser erhaltenen Werte von E in die Tabelle eingefügt.

Tabelle 6.

Nr.	Säuredichte 15° C.	% H ₂ SO ₄	n	Dampfdruck p mm Hg	$\frac{\partial E}{\partial T}$ Milli- volt	Elektromotorische Kraft E (0° C.) Volt				
						berechnet		gemessen		
						aus U	aus p	Verfasser	Streintz	Heim
I	1,553	64,5	3	0,431	+0,04	2,39	2,383	2,355	—	—
II	1,420	52,15	5	1,297	+0,06	2,25	2,257	2,253	2,268	—
III	1,266	35,26	10	2,975	+0,11	(2,10)	(2,103)	2,103	(2,103)	(2,103)
IV	1,154	21,40	20	4,027	+0,32	2,06	2,000	2,008	1,992	2,002
V	1,035	5,16	100	4,540	-0,07	1,85	1,892	1,887	1,891	—

Wie die Zahlen beweisen, ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung vorzüglich.

Die aus U berechneten Werte sind (besonders bei den verdünnteren Lösungen IV und V) ungenauer, da sie aus einer, sich nur unvollkommen der Wirklichkeit anschmiegenden Formel abgeleitet sind. Der Wert des Gliedes $T(\partial \Delta E / \partial T)$ in Formel (18) ist den Messungen der Temperaturkoeffizienten von Streintz¹⁾ entnommen, was mit genügender Genauigkeit geschehen konnte, da der Wert dieses Gliedes in Maximo nur 0,05 Volt betrug. Der geringe Temperaturkoeffizient unseres Systems steht übrigens in bester Übereinstimmung mit der von Nernst²⁾ bewiesenen Thatsache,

1) Streintz, Wied. Ann. 46, p. 454. 1892.

2) Nernst, Wied. Ann. 53, p. 57. 1894.

dass die Änderung der freien Energie beim Vermischen von Schwefelsäurelösungen nahe mit der Änderung der Gesamtenergie (Wärmetönung) dieses Prozesses zusammenfällt. Die in Tab. 6 angegebenen Messungen von Heim und Streintz zeigen, dass die Formeln (18) und (20) auch für die in der Technik gebräuchlichen Formen des Accumulators Gültigkeit besitzen.

Die Thatsache, dass die obigen auf zwei von einander unabhängigen Wegen durchgeführten Rechnungen in so guter Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen, beweist im Verein mit dem erwähnten Resultat der thermochemischen Untersuchung von Streintz und Tscheltzow wohl auf das bestimmteste, dass der stromliefernde Prozess im Accumulator nur der durch Gleichung (1) dargestellte und kein anderer sein kann, reversibel entstehende und vergehende Zwischenprodukte natürlich nicht ausgeschlossen.

Für die praktische Accumulatorenkonstruktion geben obige Rechnungen einen wichtigen Wink zur Erzielung einer höheren elektromotorischen Kraft. Ein jeder Zusatz zur Accumulatorsäure, welcher die Wasserdampfspannung derselben erniedrigt und nicht störend in den elektrolytischen Prozess eingreift, muss die elektromotorische Kraft erhöhen. Allerdings scheint es schwierig zu sein, einen indifferenten Stoff zu finden, welcher längere Zeit der oxydierenden Wirkung des PbO_2 und der reduzierenden des Bleischwammes Stand hält; auch darf der Zusatz die Leitfähigkeit nicht merklich beeinflussen, da sonst der Nutzeffekt, wie sich unten zeigen wird, erheblich fallen muss. Die Verwendung sehr konzentrierter Schwefelsäure ist wegen des direkten Angriffes auf den Bleischwamm ausgeschlossen. Durch Amalgamieren des Bleies kann man denselben allerdings erheblich vermindern und elektromotorische Kräfte von über 2,7 Volt erreichen, jedoch auch nur für kurze Zeit. Es sei noch erwähnt, dass gemäss obigen Rechnungen und Messungen der Bleiaccumulator einen äusserst bequemen Apparat darstellt zur Bestimmung der Änderung der freien Energie beim Vermischen von Schwefelsäurelösungen und dass daher die Tabellen über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Säurekonzentration zugleich als Tabellen für die mit einer Konzentrationsänderung einer Schwefelsäurelösung verbundene Änderung der freien Energie zu betrachten sind.

b) Für verdünnte Lösungen gültige Beziehungen.

Die obige Gleichung (20), welche die Beziehung zwischen der Dampfspannung der Säure und der elektromotorischen Kraft des Accumulators ausdrückt, ist für den praktischen Gebrauch sehr unhandlich und besitzt daher nur theoretisches Interesse; sie geht jedoch in eine sehr einfache Beziehung über, wenn man nicht alle Konzentrationen, sondern nur ver-

dünnte Schwefelsäurelösungen von etwa zweifach normaler Säure abwärts in Betracht zieht. Denken wir uns nämlich die beiden Accumulatoren mit Säuren gefüllt, welche sich in ihrer Konzentration nur um unendlich wenig unterscheiden; setzen wir also $n_2 = n_1 + \partial n$, $p_2 = p_1 + \partial p$, so geht obige Formel in die Gleichung über:

$$\frac{\partial E}{\partial n} = -RT(n+1) \frac{\partial \ln p}{\partial n} \dots \dots \dots (21)$$

Führen wir in diese Gleichung an Stelle von n den Normalgehalt c (g-Mol pro Liter) ein, so erhalten wir für den Säurekoeffizienten des Accumulators, da in verdünnter Lösung $n = \frac{55,5}{c}$, die Beziehung:

$$\frac{\partial E}{\partial c} = -55,5 RT \left(\frac{1}{c} + 0,018 \right) \frac{\partial \ln p}{\partial c}.$$

Nun ist $-\frac{\partial \ln p}{\partial c} = -\frac{\partial p}{p} \cdot \frac{1}{\partial c}$ die relative Dampfdruckerniedrigung bei Zusatz von 1 g-Mol H_2SO_4 , und diese ist nach dem Raoult-van't Hoff'schen Gesetz unabhängig von der Konzentration und besitzt für Elektrolyte, welche bei der Dissociation in ν Teile zerfallen den Wert $\frac{\nu}{N}$, wenn N die Anzahl Gramm-Mol Wasser bedeuten, welche in einem Liter enthalten sind ($N = 55,55$). Es wird daher der Säurekoeffizient:

$$\frac{\partial E}{\partial c} = \nu RT \left(\frac{1}{c} + 0,018 \right) \dots \dots \dots (22)$$

Die Integration dieser Gleichung von c_1 bis c_2 liefert schliesslich nach Einsetzung des Wertes von R und Verwendung Brigg'scher Logarithmen:

$$E_2 - E_1 = 0,1983 \cdot 10^{-3} \nu T \left(\log_{10} \frac{c_2}{c_1} + 0,008 [c_2 - c_1] \right) \dots (23)$$

Da Schwefelsäure bei der Dissociation in drei Teile zerfällt, so würde hier $\nu = 3$ zu setzen sein. Schwefelsäure von normaler Konzentration ist jedoch, wie die Gefrierpunktsbestimmungen ergeben haben, nur unvollkommen dissociiert, ν besitzt daher einen kleineren Wert als 3.

Aus den unten mitgeteilten Messungen und den von Loomis ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen verdünnter Schwefelsäurelösungen, welche damit in guter Übereinstimmung stehen, ergibt sich ν bei 0° C. von normaler Säure abwärts im Mittel zu 2,22. Die elektromotorische Kraft des Accumulators bei Füllung mit einfach normaler Säure beträgt, wie mehrere bis auf 0,0002 Volt übereinstimmende Messungen ergaben, bei 0° C. 1,917 Volt.¹⁾

1) Die elektromotorische Kraft des Weston-Normalelementes zu 1,0220 Volt (15° C.) angenommen.

Setzen wir in Gleichung (23) diesen Wert ein, so folgt für die elektromotorische Kraft E_c bei der Säurekonzentration c und 0°C .:

$$E_c = 1,917 + 0,120 \log^{10} c + 0,001 \cdot c \dots \dots \dots (24)$$

und für Zimmertemperatur (18°C .) annähernd:

$$E_c = 1,92 + 0,15 \log^{10} c \dots \dots \dots (25)$$

Diese Gleichungen erlauben in einfachster Weise, aus der Säurekonzentration die elektromotorische Kraft zu berechnen; sie bilden einen Spezialfall der obigen allgemeinen Gleichung (20) und besitzen Gültigkeit für Säuren, welche verdünnter als zweifach normal sind; ihre Anwendbarkeit ist jedoch an die Bedingung geknüpft, dass die Dampfdruckerniedrigung durch das gelöste Bleisulfat verschwindend klein ist gegen die durch die Säure hervorgebrachte Änderung der Dampfspannung. Die Gültigkeit der Gleichung reicht daher nur bis zu ca. 0,0005 normaler Säure herab.

Zu der gleichen Beziehung gelangt man natürlich auch, wenn man die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Accumulators von der Säurekonzentration im Sinne der Nernst'schen (osmotischen) Theorie des galvanischen Elementes betrachtet. Da die Gesetze des osmotischen Druckes nur für verdünnte Lösungen Gültigkeit besitzen, so führt diese Theorie nicht zu Gleichung (20), sondern nur zu der für verdünnte Lösungen gültigen; zu dieser jedoch auf bedeutend kürzerem und viel anschaulicherem Wege.

In folgendem sei die Ableitung der Gleichung (23) gegeben vom Standpunkte der von Liebenow entwickelten Superoxyd-Ionen-Theorie. Es sei jedoch ausdrücklich hervorgehoben, dass auch die Theorie von Le Blanc zu der gleichen Formel führt.

Im Sinne der Liebenow'schen Theorie ist, wie wir Seite 26 sahen, die elektromotorische Kraft des Accumulators durch die Lösungstension der Superoxydelektrode (C_o) und diejenige der Bleielektrode (C_p), sowie durch die Konzentration der Superoxyd- und Bleiionen ($[\text{PbO}_2^-]$ und $[\text{Pb}^{++}]$) bestimmt durch die Gleichung:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p \cdot C_o}{[\text{Pb}^{++}] [\text{PbO}_2^-]}$$

Die Superoxydionen-Konzentration ist (Seite 24) gegeben durch die Konzentration der Wasserstoffionen nach der Gleichung:¹⁾

$$[\text{PbO}_2^-] = \text{konst.} \frac{[\text{Pb}^{++}] [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}^+]^4}$$

1) Die aktive Masse des Wassers $[\text{H}_2\text{O}]$ konnte bei den Rechnungen auf Seite 24 als konstant betrachtet werden, bei den obigen genaueren Berechnungen ist jedoch ihre Veränderung nicht mehr zu vernachlässigen.

Da festes Bleisulfat im Accumulator stets vorhanden, so ist nach dem Nernst'schen Satze der Löslichkeitserniedrigung auch das Produkt der Pb- und SO₄-Ionen konstant.

$$[\overset{++}{\text{Pb}}] \cdot [\overset{-}{\text{SO}}_4] = \text{konst.}$$

Beachten wir ferner, dass der sehr geringen Löslichkeit von PbSO₄ wegen $[\overset{-}{\text{SO}}_4] = \frac{[\overset{+}{\text{H}}]}{2} = c$ ist und bezeichnen die aktive Masse des Wassers [H₂O] mit c_0 , so folgt:

$$[\overset{++}{\text{Pb}}] \cdot [\overset{-}{\text{Pb}}\overset{-}{\text{O}}_2] = \frac{c_0^2}{c^6} \cdot \text{konst.}$$

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p \cdot C_o \cdot c^6}{c_0^2} \cdot \text{konst.}$$

Für die Differenz der elektromotorischen Kräfte zweier Accumulatoren mit den Säurekonzentrationen c_1 und c_2 erhalten wir mithin:

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{2} \ln \frac{c_2^6 c_{o1}^2}{c_1^6 c_{o2}^2} \dots \dots \dots (26)$$

Nun ist die aktive Masse c_0 des Wassers der Dampfspannung p proportional, wir können daher für $\frac{c_{o1}}{c_{o2}}$ einsetzen $\frac{p_1}{p_2}$.

Für verdünnte Lösung ist jedoch die durch den gelösten Stoff bewirkte Dampfspannungsverminderung klein gegen den Absolutwert von p und daher

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_2 - p_1}{p_2} = \frac{3(c_2 - c_1)}{N}$$

Substituieren wir dies in obige Gleichung, so wird dieselbe identisch mit Gleichung (23) und (24).

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch die direkte Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktionsgleichung des Accumulators unmittelbar zu der gleichen Beziehung führt. Für sehr verdünnte Säure können wir vollkommene Dissociation der Schwefelsäure und des Bleisulfates annehmen und daher unsere Reaktionsgleichung in der Form schreiben:



Da nun PbO₂ und Pb in fester Form zugegen sind und daher ihre aktiven Massen konstant sind, ergibt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[\overset{+}{\text{H}}]^4}{[\overset{++}{\text{Pb}}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = \text{konst.} = \text{konst.} \cdot K,$$

wenn K die Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion bedeutet. Die van't Hoff'sche Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und chemischem Gleichgewicht:

$$E = \frac{RT}{2} \ln K \quad (27)$$

ergibt dann sofort Gleichung (26) u. s. w.

Um Gleichung (24) an der Erfahrung zu prüfen, habe ich zwei kleine, aus reinem Bleioxyd hergestellte Accumulatoren in ein mit schmelzendem Eis umgebenes Wasserbad gesetzt. Der eine Accumulator war stets mit normaler Säure gefüllt, während der andere nacheinander mit 0,4 normaler bis herab zu 0,0004 normaler Säure beschickt wurde. Der Unterschied der elektromotorischen Kräfte beider Accumulatoren wurde durch Kompensation gemessen.

Die Messresultate enthält folgende Tabelle: 1)

Tabelle 7.

Gramm-Mol H_2SO_4 pro Liter c	Elektromotorische Kraft ($0^\circ C.$)	
	gemessen	E_c berechnet
1,000	1,917	(1,917)
0,360	1,863	1,863
0,180	1,828	1,827
0,111	1,802	1,801
0,0505	1,764	1,760
0,0124	1,690	1,687
0,00046	1,488	1,516

In der dritten Kolumne sind die mittels Formel (24) berechneten Werte von E wiedergegeben. Die Unterschiede zwischen den gemessenen und berechneten Werten sind ausserordentlich klein und liegen vollkommen innerhalb der Beobachtungsfehler; sie erreichen erst bei dem letzten Wert den Betrag von 2 Proz., weil hier die Dissociation der Säure weit vorgeschritten ist und daher für ν ein grösserer Wert als 2,22 zu setzen wäre.

Die elektromotorische Kraft fällt, wie es die Theorie verlangt, mit der Verdünnung der Säure rapid ab.

Würden wir die Konzentration der Säure noch weit unter 0,0004 verkleinern, so müsste nach obiger Formel die elektromotorische Kraft Null werden und schliesslich sogar ihre Richtung (Vorzeichen) wechseln. Dieser Grenzfall lässt sich jedoch praktisch nicht verwirklichen, da das

1) Bezogen auf das Weston-Normalelement, dessen elektromotorische Kraft zu 1,0220 Volt ($15^\circ C.$) angenommen wurde.

gelöste Bleisulfat teilweise hydrolytisch in Bleihydroxyd und Schwefelsäure gespalten ist. Die Gleichungen (24) und (25) sind, wie erwähnt, nur bis zu etwa 0,0005 normaler Säure herab gültig; für verdünntere

Säuren ist obige Voraussetzung $[\text{SO}_4] = \frac{[\text{H}^+]}{2} = c$ nicht mehr erfüllt, da die Löslichkeit des Bleisulfates 0,00013 g-Mol. im Liter beträgt. Von dieser Säurekonzentration abwärts haben wir daher mit der Formel:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p \cdot C_o [\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{++}]^2} \dots \dots \dots (28)$$

zu rechnen, welche sich unmittelbar aus Gleichung 11 ergibt. Für den Unterschied der elektromotorischen Kräfte zweier Accumulatoren mit verschiedenen konzentrierten Säuren erhalten wir dann die Gleichung:

$$E_2 - E_1 = RT \ln \frac{[\text{Pb}^{++}]_1}{[\text{Pb}^{++}]_2} + RT \ln \frac{[\text{H}^+]_2^2}{[\text{H}^+]_1^2} \dots \dots \dots (29)$$

Um eine Anwendung dieser Beziehung zu geben, wollen wir dieselbe dazu benutzen, die Schwefelsäurekonzentration in einer reinen Bleisulfatlösung, d. h. also den Grad der hydrolytischen Dissociation des Bleisulfates zu berechnen, dessen Kenntnis für die Frage nach der Konstitution der Bleisalze in Lösung und daher auch für die Theorie des Bleiaccumulators von Bedeutung ist. Hierzu ist es nur erforderlich, die elektromotorische Kraft des Accumulators bei Füllung mit reiner Bleisulfatlösung zu bestimmen. Eine diesbezügliche Messung ergab bei 0° C. einen Wert von 1,26 Volt (E_1).

Nun beträgt die Löslichkeit des Bleisulfates bei 0° C. nach den Leitfähigkeitsmessungen von F. Kohlrausch und Rose¹⁾ und der damit in guter Übereinstimmung stehenden analytischen Bestimmung von Fresenius²⁾ 41 mg = $1,3 \cdot 10^{-4}$ Mol. im Liter. Es ist daher $[\text{Pb}^{++}]_1 = 1,3 \cdot 10^{-4}$. Setzen wir ausserdem aus Tabelle 7 $E_2 = 1,488$, $[\text{H}^+]_2 = 2 \cdot 0,00046$ ein, so folgt

$$[\text{H}^+]_1 = 3 \cdot 10^{-5}$$

woraus sich die Hydrolyse des Bleisulfates bei 0° C. zu 5 bis 10 Proz. ergibt. Eine direkte Messung der hydrolytischen Spaltung des Blei-

1) Wied. Ann. 50, 135. 1893.
 2) Lieb. Ann. 59, S. 125.

sulfates ist leider noch nicht ausgeführt. Für Bleichlorid fand kürzlich Ley¹⁾ in einer 0,01 n-Lösung einen Wert von 0,6 Proz. bei 100° C.

Vermindern wir die Säurekonzentration im Accumulator noch unter den der hydrolytischen Spaltung des Bleisulfates entsprechenden Betrag, so hört die Möglichkeit der Sulfatbildung auf, und es tritt an deren Stelle eine Reduktion des Superoxydes und Oxydation des Bleischwammes zu Bleihydroxyd, entsprechend der Gleichung:



Die freie Energie dieses Vorganges ist gegeben durch die elektromotorische Kraft des Accumulators, wenn derselbe anstatt mit Säure mit verdünnter Natronlauge gefüllt ist, welche mit Bleioxyd gesättigt ist. Die Messung ergibt einen Wert von 0,8 Volt.

Es sind also von der elektromotorischen Kraft des Accumulators 40 Proz. (0,8 Volt) der Reduktion des Superoxydes und der Oxydation des Bleischwammes, 20 Proz. (0,4 Volt) dem Übergange des Oxydes in Sulfat und 40 Proz. (0,8 Volt), also fast die Hälfte einer Schwefelsäurekonzentrationskette, d. h. dem Umstande zu danken, dass die Verdünnung der Schwefelsäure mit einer so grossen Energieänderung verbunden ist.

V.

Änderung der Elektrodenpotentiale mit der Säurekonzentration.

a) Allgemein gültige Beziehungen.

In dem obigen Abschnitt ist die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Bleiaccumulators für das ganze zugängliche Konzentrationsgebiet behandelt. Es fragt sich noch, wie sich diese Abhängigkeit auf die Potentiale an den einzelnen Elektroden verteilt. Hierüber liegt eine Untersuchung von Streintz²⁾ vor. Streintz bestimmte die Potentialdifferenzen der Accumulatorelektroden bei verschiedenem Säuregehalt gegen eine Zinkelektrode, welche sich in einem mit konzentrierter Zinksulfatlösung gefüllten Thoncyliner befand. Es ergab sich, dass, gegen diese Elektrode gemessen, das Potential der Superoxydelektrode mit der Säurekonzentration ansteigt, dagegen das Potential der Bleielektrode abnimmt. Bedeutet P_s das Potential der Superoxydelektrode

1) Zeitschr. physikal. Chem. 30, p. 193. 1899.

2) Wied. Ann. 49, p. 564. 1893.