

# **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

## **Die Theorie des Bleiaccumulators**

**Dolezalek, Friedrich**

**Halle a. S., 1901**

V. Änderung der Elektrodenpotentiale mit der Säurekonzentration

sulfates ist leider noch nicht ausgeführt. Für Bleichlorid fand kürzlich Ley<sup>1)</sup> 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 Streintz<sup>2)</sup> 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.

gegen die Zinkelektrode,  $p_s$  dasjenige der Bleischwammelektrode gegen Zink,  $s$  die Dichte der Säure und  $s_0$  die Dichte des reinen Wassers bei der Beobachtungstemperatur, so lassen sich die Streintz'schen Messungen darstellen durch die empirischen Gleichungen:

$$P_s = 2,3275 + 0,5925 (s - s_0)$$

$$p_s = 0,4775 - 0,3245 (s - s_0).$$

Da sich jedoch bei dieser Versuchsanordnung an der Berührungsstelle der Zinksulfatlösung mit der Schwefelsäure Potentialunterschiede ausbilden, welche bei konzentrierten Lösungen nicht berechenbar sind, so können diese Messungen zu einer exakten Prüfung der Theorie nicht verwandt werden; man muss vielmehr Elektroden anwenden, welche bezüglich eines in der Säure enthaltenen Ions reversibel sind, und welche man daher direkt in die Accumulatorsäure eintauchen kann. Derartige Elektroden sind die Wasserstoffelektrode und die Mercur-sulfatelektrode.

Bringt man ein mit Wasserstoff beladenes Platinblech in den Accumulator, so erhält man mit den Accumulatorelektroden die beiden reversibelen galvanischen Kombinationen  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$  und  $\text{Pb}$ ,  $\text{PbSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$ , in denen sich bei Stromlieferung folgende Reaktionen abspielen:



und



Da  $\text{PbSO}_4$  in fester Form zugegen ist und die Säure daher stets an diesem Salz gesättigt erhalten wird, so besteht die Veränderung, welche die flüssige Phase bei Stromlieferung in beiden Elementen erfährt, darin, dass  $1\text{H}_2\text{SO}_4$  verbraucht wird. In dem  $\text{PbO}_2$ -Element werden ausserdem noch  $2\text{H}_2\text{O}$  gebildet. Bezüglich der Abhängigkeit von der Säurekonzentration müssen sich die elektromotorischen Kräfte daher nur um die Änderung unterscheiden, welche die freie Bildungsenergie des Wassers in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration erfährt.

Diese ist gegeben durch die Destillationsarbeit von  $\text{H}_2\text{O}$  aus der verdünnten Säure in die konzentriertere.

Bezeichnen wir die elektromotorische Kraft des Elementes  $\text{H}_2 - \text{PbO}_2$  mit  $e$ , diejenige des  $\text{H}_2 - \text{Pb}$ -Elementes mit  $e'$ , die Wasserdampfspannung der Säure mit  $p_1$  bzw.  $p_2$ , so ist:

$$Ae - Ae' = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 1,98 \cdot 10^{-4} T \log_{10} \frac{p_2}{p_1} \dots (30)$$

Berechnet man nämlich den Einfluss der Säuredichte auf die elektromotorische Kraft obiger Kombinationen aus der Destillationsarbeit in

analoger Weise, wie dies oben (Seite 32) für den Accumulator ausgeführt wurde, so erhält man zwei ganz ähnliche Gleichungen, deren Subtraktion die Beziehung (30) liefert. In gleicher Weise ergeben sich auch für die Verdünnungskoeffizienten die Ausdrücke:

$$\frac{\partial e}{\partial n} = -\frac{RT}{2}(n+2)\frac{\partial \ln p}{\partial n} \dots (\text{PbO}_2-\text{H}_2), \dots \quad (31)$$

$$\frac{\partial e'}{\partial n} = -\frac{RT}{2}n\frac{\partial \ln p}{\partial n} \dots (\text{Pb}-\text{H}_2), \dots \quad (32)$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial e}{\partial n} = \frac{\partial e'}{\partial n} \cdot \frac{n+2}{n} \dots \quad (33)$$

Solange  $n$  gross ist gegen 2, ändern sich beide Elemente gleich schnell. Für ein Gemenge von 1 Mol Schwefelsäure auf 2 Mol Wasser ( $n=2$ ) ändert sich die elektromotorische Kraft des Superoxydelementes doppelt, für ein Gemenge von 1 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1 Mol Wasser bereits dreimal so schnell, wie diejenige des Bleielementes.

Um diese Gleichungen zu verifizieren bestimmte ich die Potentiale der einzelnen Accumulatorelektroden bei verschiedenen Säuredichten gegen eine in gleicher Säure befindliche Wasserstoffelektrode, welche aus einem platinirten Platinblech bestand, das dauernd mit Wasserstoffgas bespült wurde. Bezüglich der Einzelheiten bei der Ausführung derartiger Messungen verweise ich auf das Schlusskapitel.

Die Resultate enthält folgende Tabelle 8: 1)

Nr.	Säure- dichte 15° C.	‰ $\text{H}_2\text{SO}_4$	Dampfdruck $p$ o° C. mm Hg	Elektromotorische Kraft o° C.			
				$\text{PbO}_2-\text{H}_2$		$\text{Pb}-\text{H}_2$	
				$e$ ge- messen	$e$ be- rechnet	$e'$ ge- messen	$e'$ be- rechnet
I	1,933	4,86	4,55	1,610	1,604	0,269	0,275
II	1,064	9,33	4,45	1,617	1,617	0,282	0,282
III	1,141	19,76	4,02	1,654	(1,654)	0,317	(0,317)
IV	1,192	26,36	3,68	1,682	1,678	0,339	0,343
V	1,428	52,93	1,24	1,801	1,791	0,426	0,436

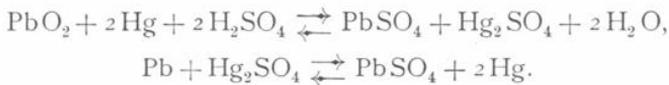
Die Werte von  $p$  sind den Messungen von Dieterici entnommen. Die berechneten Werte von  $e$  und  $e'$  wurden erhalten, indem mittels Formel (30) die Werte von  $\Delta e$  aus den gemessenen Werten von  $\Delta e'$  und  $p$ , und die Werte von  $\Delta e'$  aus den gemessenen  $\Delta e$ -Werten und  $p$  berechnet wurden. Die so erhaltenen Differenzen wurden dann zu dem Wert von Nr. III hinzugefügt.

1) Die Messungen wurden mit gewöhnlichen Accumulatorenplatten ausgeführt; mit vollkommen reinen Stoffen wird man vermutlich ein wenig höhere Werte erhalten.

Da sich die elektromotorischen Kräfte aus den zweiten Differenzen berechnen, so sind Fehler bis zu 0,006 Volt möglich.

Die Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Werten halten sich auch fast durchgehend innerhalb dieser Grenze.

Erheblich einfacher als im vorliegenden Fall liegen die Verhältnisse, wenn man an Stelle der Wasserstoffelektrode die Mercurosulfoelektrode, bestehend aus Quecksilber, welches mit Mercurosulfat überschichtet ist, als Messelektrode verwendet. Die stromliefernden Prozesse der beiden galvanischen Kombinationen, welche man mit dieser Elektrode erhält, sind gegeben durch:



Die zweite Gleichung zeigt, dass in dem Pb-Hg-Elemente bei Stromlieferung in der Flüssigkeit nichts geändert wird, da  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  und  $\text{PbSO}_4$  in fester Form zugegen sind und daher die Sättigung an diesen Salzen dauernd erhalten. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes muss daher völlig unabhängig von der flüssigen Phase sein und folglich auch von dem Säuregehalt derselben. In dem  $\text{PbO}_2$ -Hg-Element wird dagegen bei Stromdurchgang, wie im Accumulator,  $2\text{H}_2\text{SO}_4$  verbraucht und  $2\text{H}_2\text{O}$  gebildet. Die Abhängigkeit dieses Elementes von der Säuredichte ist mithin die gleiche wie diejenige des Accumulators und durch dieselben Formeln bestimmt. Gegen eine Mercurosulfoelektrode gemessen erscheint daher die Bleielektrode als unabhängig, und nur die Superoxydelektrode als abhängig von der Säurekonzentration.

Einige diesbezügliche Messungen zeigten, dass diese Forderung der Theorie ebenfalls sehr exakt erfüllt ist. Es ergaben sich für folgende Säurekonzentrationen die darunter stehenden elektromotorischen Kräfte:

	6,5	10,2	16,5	% $\text{H}_2\text{SO}_4$
Hg—Pb	0,96	0,96	0,956	} Volt ( $0^\circ\text{C}$ ).
Hg— $\text{PbO}_2$	0,93	0,95	0,99	

In gleich einfacher Weise erklären sich auch die Messresultate von Streintz (l. c.). Wie erwähnt, benutzte dieser Forscher als Messelektrode Zink in gesättigter Zinksulfatlösung. Die elektromotorische Kraft der Kombination Pb—Zn müsste daher aus den gleichen Gründen wie bei der Mercurosulfoelektrode unabhängig von der Säurekonzentration sein. Nun nimmt jedoch die Potentialdifferenz der Flüssigkeitskette  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ — $\text{ZnSO}_4\text{aq}$ , welche den elektromotorischen Kräften entgegenwirkt, mit der Säuredichte stark zu und bewirkt dadurch ein Fallen der elektromotorischen Kraft des Pb-Zn-Elementes mit der Säuredichte und ein verlangsamtes Ansteigen der Kombination  $\text{PbO}_2$ —Zn.

Obgleich die obigen Messungen wertvolle Aufschlüsse über das Verhalten der einzelnen Accumulatorelektroden bei verschiedenen Säuredichten geben und wir mehrfach Gebrauch von denselben machen werden, gestatten dieselben dennoch keinen klaren Einblick in die Änderung der Potentiale der Accumulatorelektroden allein mit der Säuredichte, da sich bei obigen Messungen auch das Potential der Hilfselektrode verändert und sich daher, wie wir oben sahen, bei verschiedenen Messelektroden ein scheinbar ganz verschiedenes Verhalten der Accumulatorelektroden gegenüber Konzentrationsänderungen ergibt. Einen besseren Einblick in die Änderungen an den Accumulatorelektroden allein gewinnt man, wenn man die Potentiale bei verschiedenen Säuredichten gegen die gleiche Elektrode in einer bestimmten konstanten Konzentration ermittelt, d. h. wenn man Konzentrationsketten von der Form verwendet:

$\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4 \text{ konzentrierte Säure} - \text{verdünnte Säure} \text{ PbSO}_4 \mid \text{Pb}$   
und

$\text{PbO}_2 \mid \text{PbSO}_4 \text{ konzentrierte Säure} - \text{verdünnte Säure} \text{ PbSO}_4 \mid \text{PbO}_2$ .

Derartige Ketten sind zuerst von Gladstone und Hibbert<sup>1)</sup> und kürzlich von Mugdan<sup>2)</sup> untersucht und von letzterem auch theoretisch behandelt worden. Da sich diese interessanten Untersuchungen jedoch nur auf verdünnte Säuren beziehen, aber auch für konzentrierte Säurelösungen, wie sie im Accumulator praktisch verwandt werden, sich sehr einfache und allgemein gültige Beziehungen ableiten lassen, so seien die Mugdan'schen Arbeiten erst nachträglich erörtert.

In den obigen Konzentrationsketten wird bei Stromlieferung in der verdünnten Säure  $\text{PbSO}_4$  verbraucht,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Pb}$  bzw.  $\text{PbO}_2$  gebildet und in der konzentrierten  $\text{Pb}$  bzw.  $\text{PbO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verbraucht und  $\text{PbSO}_4$  gebildet. In der Superoxydkette entstehen ausserdem noch in der konzentrierten Lösung  $2\text{H}_2\text{O}$  und verschwinden in der verdünnten.

Der Verbrauch der festen Stoffe  $\text{Pb} \mid \text{PbO}_2$  und  $\text{PbSO}_4$  in den Ketten ist daher in Summa Null und es bleibt als stromliefernder Prozess nur der Transport von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der konzentrierten in die verdünnte Säure. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass bei obigen Konzentrationsketten der Säureausgleich nicht nur durch die Sulfat-Zersetzung bzw. -Bildung erfolgt, sondern zum grossen Teil auch durch elektrolytische Überführung an der Berührungsstelle der verschiedenen konzentrierten Lösungen.

Wir wollen zunächst die Kette:

$\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4 \text{ konzent. Säure} - \text{verd. Säure} \text{ PbSO}_4 \mid \text{Pb}$

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1892, p. 436.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. 1899, p. 316.

betrachten. Entnehmen wir derselben eine Strommenge von  $2F$  ( $F=96540$  Coulomb) so leistet dieselbe eine Arbeit von:

$$A_1 = 2 F \mathcal{A} \epsilon_1 \text{ Volt-Coulomb,}$$

wenn  $\mathcal{A} \epsilon_1$  die elektromotorische Kraft darstellt. Gleichzeitig wird durch den Strom 1 Mol  $\text{SO}_4$  in der verdünnten Säure in Freiheit gesetzt, in der konzentrierten gebunden. Ausserdem wandern  $2\mu$  H-Atome von der konzentrierteren in die verdünntere Säure und  $(1-\mu)$   $\text{SO}_4$ -Moleküle aus der verdünnteren in die konzentriertere Säure, wenn  $\mu$  die Hittorf'sche Überföhrungszahl der Schwefelsäure bedeutet. Die durch den Strom aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung transportierte Säuremenge beträgt daher in Summa:



Nun sahen wir oben (Seite 32), dass der Überföhrung von 1 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  äquivalent ist eine Destillationsarbeit von:

$$RT \left( n_2 \log p_2 - n_1 \log p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \log p \, dn \right),$$

welche wir kurz mit  $RTf(p)$  bezeichnen wollen. Die Arbeit, welche unsere Konzentrationskette leistet, ist daher  $RT\mu f(p)$ , so dass sich bei Berücksichtigung der elektrischen Arbeit  $A$  eine elektromotorische Kraft ergibt:

$$\mathcal{A} \epsilon_1 = 0,990 \cdot 10^{-4} T \mu f(p) \text{ Volt. . . . . (34)}$$

Zur Prüfung dieser Gleichung wollen wir die erwähnten Messungen von Gladstone und Hibbert verwerten. Da sich diese Beobachtungen jedoch auf Zimmertemperatur beziehen, so können wir die Berechnung von  $f(p)$  nicht mittels der oben benutzten Dampfdruckmessungen von Dieterici ausführen, sondern sind auf die Messungen von Regnault angewiesen, welche jedoch für den vorliegenden Zweck nicht genügend genau sind. Nach den Erörterungen im vorigen Kapitel sind wir aber berechtigt den Wert von  $f(p)$  aus der Änderung der elektromotorischen Kraft des ganzen Accumulators mit der Säurekonzentration bei der betreffenden Temperatur zu berechnen. Unter Benutzung von Gleichung (20) ergibt sich dann unmittelbar:

$$\mathcal{A} \epsilon_1 = \mu \left( \frac{\mathcal{A} E}{2} - 0,0287 \log \frac{p_2}{p_1} \right) . . . . . (35)$$

Zur Berechnung von  $\log \frac{p_2}{p_1}$  reichen die Regnault'schen Werte natürlich vollkommen aus. In Tabelle 9 sind die mittels dieser Formel erhaltenen Werte neben die gemessenen gestellt. Die Werte von  $E$  sind Tabelle 4 entnommen, diejenigen von  $\mu$  aus den Messungen von Hittorf

extrapoliert. Bei der Berechnung wurde der Mittelwert von  $\mu$  in beiden Konzentrationen eingesetzt und für 0,2 prozentige Säure der Wert 0,80 gebraucht.

Da den Messungen von Gladstone und Hibbert keine Temperaturangabe beigelegt ist, musste die elektromotorische Kraft des Accumulators bei 0,2 prozentiger Säure, welche sich erheblich mit der Temperatur ändert, aus den Messungen selbst berechnet werden. Es ergab sich ein Wert von 1,690 Volt. Bei den höheren Konzentrationen (über 30 Proz.  $H_2SO_4$ ) ändert sich die Überführungszahl bereits so stark mit dem Säuregehalt, dass eine Berechnung aus dem Mittelwert nicht mehr zugänglich ist; man müsste in diesem Fall über  $\mu$  integrieren.<sup>1)</sup> Bei den ersten 3 Konzentrationen ist der Wert von  $\Delta E$  mittels Formel (25) berechnet, da die Messungen von Gladstone und Hibbert nicht so weit hinabreichen:

Tabelle 9.

Säure an der + Pb-Platte bezw. - PbO <sub>2</sub> -Platte % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Säure an der - Pb-Platte bezw. + PbO <sub>2</sub> -Platte % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$p$ 18° C. mm Hg	$\mu$ Mittel- wert	$\Delta \varepsilon_1$ Volt		$\Delta \varepsilon_2$ Volt	
				ge- messen	be- rechnet	ge- messen	be- rechnet
0,2	0,65	15,3	0,800	0,036	0,023	0,054	0,034
0,2	1,35	15,3	0,800	0,047	0,041	0,072	0,061
0,2	2,85	15,3	0,810	0,060	0,060	0,095	0,090
0,2	5,5	15,1	0,813	0,066	0,068	0,107	0,111
0,2	10,5	14,9	0,821	0,082	0,082	0,134	0,128
0,2	14,5	14,5	0,823	0,094	0,091	0,150	0,142
0,2	18,0	14,0	0,823	0,102	0,100	0,158	0,156
0,2	22,5	13,2	0,818	0,109	0,112	0,168	0,175
0,2	36,5	10,0	0,805	0,150	0,14	0,215	0,25
0,2	48,0	6,2	0,778	0,164	0,18	0,281	0,34
0,2	57,5	—	—	0,204	—	0,359	—
0,2	85,5	—	—	0,247	—	0,573	—
0,2	98,0	—	—	0,266	—	0,643	—

Wir wollen uns jetzt der Superoxyd-Konzentrationskette:

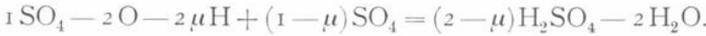


zuwenden. In derselben wird bei Stromdurchgang ebenso wie in der Bleikette in der verdünnten Säure 1 Mol  $SO_4$  frei gemacht, in der

1) Die Integration der unten angegebenen Gleichung für den Verdünnungskoeffizienten ergibt unmittelbar die bei höheren Konzentrationen anzuwendende Gleichung:

$$\Delta \varepsilon_1 = -\frac{RT}{2} \int_{n_1}^{n_2} \mu n \frac{\partial \ln p}{\partial n} dn.$$

konzentrierten gebunden. Ausserdem werden der verdünnten Lösung 2 O-Atome zur Superoxydbildung entzogen und der konzentrierten zugeführt. Durch Wanderung werden bei dieser Kette im Gegensatz zu obiger 2  $\mu$  H-Atome von der verdünnten in die konzentrierte und (1- $\mu$ ) SO<sub>4</sub>-Moleküle in umgekehrter Richtung überführt, da der Strom in der Superoxyd-Konzentrationskette in entgegengesetzter Richtung fliesst, wie in der Blei-Konzentrationskette. In Summa werden daher pro 2 F überführt:



Da der Wasserüberführung eine Destillationsarbeit von  $2 RT \ln \frac{p_2}{p_1}$  äquivalent ist ( $p_2$  Dampfdruck der verdünnten,  $p_1$  Dampfdruck der konzentrierten Säure), so ergibt sich für die elektromotorische Kraft der Superoxyd-Konzentrationskette der Wert:

$$\Delta \epsilon_2 = 0,990 \cdot 10^{-4} T \left( (2 - \mu) f(p) + \log \frac{p_2}{p_1} \right) \dots \dots (36)$$

und nach Substitution des Wertes von  $f(p)$  in gleicher Weise wie oben ( $T = 290$ ):

$$\Delta \epsilon_2 = (2 - \mu) \frac{\Delta E}{2} + 0,0287 \mu \log \frac{p_2}{p_1} \dots \dots (37)$$

Der Vergleich dieser Beziehung mit den Messungen von Gladstone und Hibbert ist in den beiden letzten Spalten von Tabelle 9 enthalten. Die elektromotorische Kraft des Accumulators bei 0,2 prozentiger Säure ergibt sich aus dieser Messungsreihe zu 1,708 Volt, dieselbe scheint also bei einer etwas tieferen Temperatur ermittelt zu sein als die obigen  $\Delta \epsilon_1$ -Werte. Bezüglich der verdünnten und konzentrierten Lösungen gilt das Seite 46 Erwähnte.

Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten von  $\Delta \epsilon_1$  und  $\Delta \epsilon_2$  ist in Anbetracht der Unsicherheit der Rechnungsgrundlagen sehr zufriedenstellend.

Von praktischer Bedeutung für den Bleiaccumulator sind auch besonders die Werte der Verdünnungskoeffizienten der Elektrodenpotentiale. In ganz gleicher Weise wie auf Seite 35 für den ganzen Accumulator entwickelt, ergeben sich aus obigen  $\Delta \epsilon$ -Werten die Verdünnungskoeffizienten der einzelnen Elektroden zu:

$$\frac{\partial \epsilon_1}{\partial n} = - \frac{RT}{2} \mu \cdot n \frac{\partial \log p}{\partial n} \dots \dots (38)$$

$$\frac{\partial \epsilon_2}{\partial n} = - \frac{RT}{2} \left( (2 - \mu) n + 2 \right) \frac{\partial \log p}{\partial n} \dots \dots (39)$$

woraus durch Division folgt:

$$\frac{\partial \epsilon_2}{\partial n} = \left( 1,47 + \frac{2,47}{n} \right) \frac{\partial \epsilon_1}{\partial n} \dots \dots (40)$$

wenn wir für  $\mu$  aus den Bestimmungen von Hittorf den mittleren Wert innerhalb des Konzentrationsgebietes von 0,2 bis 30 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 0,808 einsetzen. Hieraus geht hervor, dass das Potential der Superoxydelektrode bei einem Säuregemisch von 5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $n=5$ ) bereits ca. zweimal schneller mit der Verdünnung fällt als dasjenige der Bleielektrode. Nachstehend sind einige Werte von  $\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n}$  aus den obigen Messungen mit den nach Formel (40) berechneten verglichen.

Tabelle 10.

% $\text{H}_2\text{SO}_4$	$n$	$\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n}$	$\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n}$	$\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n}$
		beobachtet	berechnet	beobachtet
10,5	46,4	0,00082	0,0012	0,0010
18,0	24,8	0,0011	0,0017	0,0016
36,5	9,47	0,0058	0,0100	0,0093

Es lassen sich also die Verdünnungskoeffizienten der einzelnen Elektroden mit guter Annäherung in sehr einfacher Weise gegenseitig auseinander berechnen.

Für sehr verdünnte Lösungen verschwindet  $\frac{2,47}{n}$  und es ist dann das Verhältnis der Verdünnungskoeffizienten durch die Überführungszahl allein bestimmt, welche letztere nach den Hittorfschen Messungen für das Konzentrationsgebiet von 0—2 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen Wert von 0,80 besitzt. Für verdünnte Lösungen ist daher  $\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n} = 1,50 \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n}$  und mithin auch  $\Delta \varepsilon_2 = 1,50 \Delta \varepsilon_1$ . In der That ergibt auch die Division der  $\Delta \varepsilon$ -Werte der Tabelle 9 bei den verdünnten Lösungen die Zahlen 1,50 und 1,53. Es ist diese Übereinstimmung ein vorzüglicher Beweis für die Genauigkeit der Hittorfschen Überführungszahlen.

### b) Für verdünnte Lösungen gültige Beziehungen.

Selbstverständlich liessen sich aus obigen thermodynamischen Formeln die einfacheren Gleichungen für die Änderungen der Elektrodenpotentiale in verdünnter Lösung in derselben Weise ableiten, wie es auf Seite 35 für die elektromotorische Kraft ausgeführt wurde. In viel einfacherer Weise gelangt man jedoch zu diesen Beziehungen mit Hilfe der von Nernst gegebenen osmotischen Theorie der Konzentrationsketten, wie dies von Mugdan (l. c.) geschehen ist. Benutzen wir hier, um den Zusammenhang mit obigen Rechnungen besser hervortreten zu lassen,

an Stelle der von Mugdan verwandten Ionenbeweglichkeiten  $u$  und  $v$  gleichfalls die Überföhrungszahl  $\mu$  (bekanntlich  $= \frac{u}{u+v}$ ), so ergeben sich die elektromotorischen Kräfte obiger Konzentrationsketten in folgender einfacher Weise.

In der Konzentrationskette:



wird, wie wir oben sahen, bei Durchgang einer Strommenge von  $2F$  ein Säurequantum von  $\mu$  g-Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\mu$ -g-Ion<sup>1)</sup> von der höheren Konzentration ( $c_2$ ) in eine geringere ( $c_1$ ) geschafft. Da nun der osmotische Druck der Ionenkonzentration proportional ist, so ist die zur Stromerzeugung verbrauchte osmotische Arbeit gegeben durch  $3\mu RT \log \frac{c_2}{c_1}$  (vergl. Anm. auf S. 19) und daher die elektromotorische Kraft:

$$\mathcal{A}\epsilon_1 = \frac{3}{2} \mu \cdot RT \log \frac{c_2}{c_1} = 3 \cdot \mu \cdot 0,990 \cdot 10^{-4} T \log_{10} \frac{c_2}{c_1} \text{ Volt.} \quad (41)$$

In der Superoxyd-Konzentrationskette:



wird pro  $2F$  eine Säuremenge von  $(2-\mu)$  g-Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 3(2-\mu)$  g-Ion von der konzentrierten in die verdünnte Säure überführt, was einer osmotischen Arbeit von  $3(2-\mu)RT \log \frac{c_2}{c_1}$  entspricht. Ausserdem werden jedoch noch  $2$  Mol  $\text{H}_2\text{O}$  in umgekehrter Richtung geschafft, welcher Transport einer Arbeit von  $2RT \ln \frac{\phi_2}{\phi_1}$  äquivalent ist. Nun können wir in verdünnter Lösung für  $\ln \frac{\phi_2}{\phi_1}$  in erster Annäherung einsetzen:

$$\frac{3(c_2 - c_1)}{N} \quad (N = 55,5, \text{ vergl. Seite 37}).$$

Es ergibt sich dann für die elektromotorische Kraft:

$$\mathcal{A}\epsilon_2 = 3 \cdot 0,990 \cdot 10^{-4} T \left( (2-\mu) \log_{10} \frac{c_2}{c_1} + 0,016(c_2 - c_1) \right) \text{ Volt.} \quad (42)$$

Die Addition von Gleichung (41) und (42) ergibt natürlich die Änderung der elektromotorischen Kraft des gesamten Accumulators, also Gleichung (23).

Die Gleichungen (41) und (42) sind von Mugdan auch einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen worden. Die Resultate seiner Messungen, welche sich auf  $17^\circ \text{C}$ . ( $T = 290$ ) beziehen, enthält Tabelle 11.

1) Da die Schwefelsäure in verdünnter Lösung in  $2\text{H}^+$ -Ionen und  $1\text{SO}_4^-$ -Ionen zerfallen ist.

Bei der Berechnung wurde für  $\mu$  der Wert 0,85 benutzt, welcher kürzlich von Stark für die Konzentration von 2 bis 5 Proz. experimentell gefunden wurde. Der unvollkommenen Dissociation der Schwefelsäure wurde, wie auf Seite 35 geschehen, dadurch Rechnung getragen, dass an Stelle des Faktors 3 der Wert 2,22 benutzt wurde. Die starke Abweichung zwischen Rechnung und Messung bei den beiden letzten (eingeklammerten) Werten, ist dem Umstand zuzuschreiben, dass die Gleichungen nur für verdünnte Säuren Gültigkeit besitzen und diese Bedingung für diese Konzentrationen nicht mehr erfüllt ist. Für die verdünnteren Lösungen ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte sehr gut.

Tabelle 11.

Gehalt im Liter der Lösungen	Elektrom. Kraft in Volt an den negativen Platten		Elektrom. Kraft in Volt an den positiven Platten	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
$\frac{3}{8}$ g-Mol — $\frac{3}{32}$ g-Mol	—0,0308	—0,0329	0,0444	0,0446
$\frac{3}{4}$ g-Mol — $\frac{3}{32}$ g-Mol	—0,0462	—0,0494	0,0664	0,0676
$\frac{3}{16}$ g-Mol — $\frac{3}{32}$ g-Mol	—0,016	—0,0165	0,023	0,0224
$\frac{3}{8}$ g-Mol — $\frac{3}{16}$ g-Mol	—0,015	—0,0165	0,0225	0,0225
$\frac{3}{4}$ g-Mol — $\frac{3}{8}$ g-Mol	—0,017	—0,0165	0,021	0,0227
$\left\{ \begin{array}{l} \frac{3}{2} \text{ g-Mol — } \frac{3}{4} \text{ g-Mol} \\ 3 \text{ g-Mol — } \frac{3}{2} \text{ g-Mol} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} -0,021 \\ -0,0315 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} -0,0165 \\ -0,0165 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 0,029 \\ 0,052 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 0,0231 \\ 0,0238 \end{array} \right\}$

Es ist also auch das Verhalten der einzelnen Accumulatorelektroden für das ganze mögliche Konzentrationsgebiet ein der Theorie entsprechendes, womit abermals, wie Mugdan hervorgehoben hat, der Beweis erbracht ist, dass der chemische Prozess im Accumulator in der durch unsere Fundamentalgleichung (1) dargestellten Weise verläuft und dass beide Elektroden des Accumulators absolut reversibel sind. Wir werden in Kapitel IX eine wichtige praktische Anwendung von den entwickelten Beziehungen kennen lernen.