	Spez. Gew. der Schwefel- säure	Temperatur 20°	Temperatur 55°
Gehalt an $Pb(SO_4)_2$ in Gramm in 1 Liter Säure	1,070 1,140	0,42 0,60	0,35 0,73

Wie man beim Vergleich sieht, enthält die Akkumulatorensäure viel weniger Bleidisulfat, als darin existenzfähig wäre bei ihrer mittleren Konzentration und Temperatur; doch erklärt sich dies sehr einfach aus dem Umstand, dass die Lösung einerseits mit Bleisuperoxyd, anderseits mit Bleischwamm in Berührung steht. Damit stimmt der geringere Bleidisulfatgehalt gegen Ende der Ladung als im Ruhezustand, weil durch die Gasentwicklung das Plumbisulfat rasch an die Bleischwammplatten geführt und dort reduziert wird.

Der Gehalt an Bleidisulfat im Akkumulator erklärt zugleich die merkliche Selbstentladung, auch wenn das Material chemisch rein und die Isolierung der Zellen vollkommen ist. Weiterhin lässt sich die bekannte Thatsache, dass häufige Temperaturschwankungen oder Erschütterungen die Selbstentladung beschleunigen, leicht verstehen; denn es werden dadurch Flüssigkeitsströmungen veranlasst, welche die Ueberführung des Bleisuperoxyds in Gestalt von Plumbisulfat an die Bleischwammplatten begünstigen. Auf naheliegende Schlüsse für die Theorie des Bleiakкумуляtors verzichten wir einstweilen.

Giessen, im März 1903.

Physikalisch-chemisches Universitätslaboratorium.

(Eingegangen: 6. März.)

ÜBER DIE ZERSETZUNGSKURVEN VON KUPFERSALZLÖSUNGEN.

Bemerkung zu M. E. Heibergs gleichnamiger Arbeit.

Von Emil Abel.

In Heft Nr. 7 des IX. Jahrganges dieser Zeitschrift veröffentlicht Frl Heiberg einige interessante Beobachtungen über die Zersetzungskurven von Kupfersalzlösungen verschiedenster Provenienz, die nach ihren Untersuchungen — in Uebereinstimmung mit den seinerzeitigen Versuchen von Bose und Coehn — zwei Knickpunkte zeigen, den Cupri- und einen etwa 0,1 Volt tiefer liegenden, der wohl sicher mit der Fähigkeit des Kupfers, auch einwertige Ionen zu bilden, in Zusammenhang steht. In der That schreibt Heiberg diesen Zersetzungspunkt der Entladung der Cupro-Ionen zu metallischem Kupfer zu. Da nun aber das Entladungspotential der Cupro-Ionen erst im singulären Fall des Gleichgewichtes zwischen Cupri- und Cuprosulfat mit dem der Cupri-Ionen zusammenfällt, im allgemeinen Falle, bei noch nicht erreichtem Gleichgewicht, aber notwendig höher liegt, als das der Cupri-Ionen, so sieht sich Heiberg zu der Annahme gezwungen, dass sämtliche untersuchten Cuprisulfatlösungen an Cuprosalz übersättigt waren, also mehr Cuprosalz enthielten, als dem Gleichgewichte entsprach. Bei der von Heiberg unter Nr. 6 angeführten Lösung, die mit metallischem Kupfer erhitzt und dann abgekühlt worden war, mag dies immerhin der Fall gewesen sein, da hier das Gleichgewicht von oben erreicht wurde; bei allen übrigen Lösungen, die einfach durch Auflösen von festem Kupfervitriol oder durch Lösen von Kupfer dargestellt wurden, ist die Annahme einer Uebersättigung von vornherein wenig wahrscheinlich, zumal wenn man bedenkt, dass

zur Erreichung des Gleichgewichtes in konzentrierten $CuSO_4$ -Lösungen auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht unerhebliche Mengen Cuprosulfat erforderlich sind.

Von diesem Gesichtspunkte aus möchte ich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass der in Rede stehende Knickpunkt noch eine anderweitige Deutung zulässt, die vor der Heibergschen Auffassung den Vorzug hat, dass sie die Annahme der Uebersättigung an Cuprosalz vermeidet. Wir können nämlich den ersten Knickpunkt, anstatt ihn der Entladung von Cu^+ zu metallischem Cu zuzuschreiben, auch als den Zersetzungspunkt betrachten für die teilweise Abladung von Cu^{++} -Ion zu Cu^+ -Ion, nach der Gleichung:

Die Zersetzungsspannung für diese partielle Entladung (Reduktion von Oxyd- zu Oxydsalz) muss — zum Unterschiede von der Zersetzungsspannung für Cupro-Ionen — gerade in Lösungen, die an Cuprosalz noch nicht gesättigt sind, also in gewöhnlichen Lösungen von Kupfersalzen, unterhalb des Zersetzungspunktes für Cupri-Ionen liegen, würde also dem von Heiberg gefundenen ersten Knickpunkte durchwegs entsprechen, wie aus dem zweiten Hauptsatz unmittelbar folgt. Denn es ist

Arbeit $Cu^{++} \rightarrow Cu = \text{Arbeit } Cu^{++} \rightarrow Cu^+ + \text{Arbeit } Cu^+ \rightarrow Cu$
Erst beim Gleichgewichte zwischen Cu^{++} und Cu^+ , also beim Maximalgehalt an Cuprosalz, wird

Arbeit $Cu^+ \rightarrow Cu = \frac{1}{2}$ Arbeit $Cu^{++} \rightarrow Cu$,
sonst stets

Arbeit $Cu^+ \rightarrow Cu > \frac{1}{2}$ Arbeit $Cu^{++} \rightarrow Cu$

Daher ist

Arbeit $Cu^{++} \rightarrow Cu^+ < \frac{1}{2}$ Arbeit $Cu^{++} \rightarrow Cu$, oder

Entladungspotential von Cu^{++} zu Cu^+ < Entladungspotential von Cu^{++} zu metallischem Kupfer,

sofern die Lösung an Cuprosalz noch nicht gesättigt ist. Während also nach Heiberg schon beim ersten Knickpunkte metallisches Kupfer ausgeschieden wird, würde nach obiger Auffassung bei diesem Punkte nur Reduktion zur niedrigeren Oxydationsstufe, nicht aber Metallfällung eintreten; vielleicht liesse sich auf diesem Wege eine experimentelle Entscheidung herbeiführen.

Dass der Knickpunkt nach Angabe Heibergs bei wiederholter Aufnahme der Zersetzungskurve verschwindet, rührt dann offenbar daher, dass bei längerem Stromdurchgang die Konzentration der Cupro-Ionen infolge fortgesetzter Abladung steigt, die der Cupri-Ionen sinkt, und auf diese Weise die Gleichgewichtslage erreicht wird, bei der beide — oder eigentlich alle drei — Zersetzungspunkte zusammenfallen.

Merkwürdig bleibt allerdings, wieso in jener Lösung, die vorher mit Kupfer erhitzt wurde, gerade nur der erste Knickpunkt, und zwar besonders deutlich, zu beobachten war. Vielleicht

lag hier in der That Uebersättigung vor, oder aber war zur Zeit der Messung infolge Zutrittes von Luftsauerstoff das Gleichgewicht durch teilweise Oxydation schon gestört gewesen, aber nur erst so wenig, dass die beiden Knickpunkte, einander nahe benachbart, ineinander übergingen und ihre Lage unscharf wurde. Auffallend ist auch die ungefähre Konstanz des Abstandes beider Zersetzungspunkte. Sie betrug nach Heiberg etwa 0,1 Volt; die untersuchten Kupfersulfatlösungen enthielten demnach die Cupro-Ionen in einer Konzentration, die ungefähr 100mal kleiner war, als dem jeweiligen Gleichgewichte entsprach¹⁾.

1) Diese, analytisch allerdings sehr geringe Konzentration ist immer noch höher als man erwarten sollte, da doch sowohl festes Salz als Lösung fortgesetzt mit Luft in Berührung ist. Fragt man sich nach jener Konzentration der Cuproionen, die eben nicht mehr durch Luftsauerstoff oxydiert werden kann, so erhält man — stete Sättigung der Lösung mit Sauerstoff von Atmosphärendruck vorausgesetzt — einen erheblich kleineren Wert. Derselbe lässt sich aus dem Gleichgewichte $4 Cu^+ + O_2 \rightleftharpoons 4 Cu^{++} + 2 O^{--}$ berechnen, und ergibt sich für normalsaure $CuSO_4$ -Lösungen zu Cu^{++} -Konzentration 10^{-5} .

Es scheint also die Oxydation sehr verdünnter Cuprosalzlösungen — zu mindest im Innern der Lösung — nur sehr langsam vor sich zu gehen.

(Eingegangen: 7. März.)

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON KALIUM AUS GESCHMOLZENEM AETZKALI.

Von R. Lorenz und W. Clark.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium des eidg. Polytechnikums in Zürich.)

Während die Darstellung von Natrium aus geschmolzenem Aetznatron durch Elektrolyse ziemlich leicht von statten geht, bietet die Darstellung von Kalium aus geschmolzenem Aetzkali Schwierigkeiten. Elektrolysiert man z. B. in einem Eisentiegel geschmolzenes Aetznatron mit einer Kathode aus einer Eisenspitze, so bekommt man schon mit etwa 10 Amp. (auch weniger) ein kleines Kügelchen von Natrium, welches an der Luft verbrennt.

Diese Verbrennung lässt sich schon durch sehr einfache Vorrichtungen verhindern. So umgaben z. B. Lorenz und Sacher (Zeitschr. f. anorgan. Chemie 28, 385) die Kathode mit einem kleinen Hut aus Eisen, in welchen die Spitze hineinragte. Man lässt den Rand des Hutes die Oberfläche der Schmelze gerade berühren, so dass die Spitze in die Schmelze eintaucht. Bei Stromdurchgang scheidet sich dann das Natrium in Gestalt grosser Kugeln unter dem Hut ab, und Sacher konnte auf diese Weise und mit dieser Vorrichtung nicht nur die Polarisation von geschmolzenem Aetz-

natron bestimmen, sondern auch leicht grössere Mengen des Metalles darstellen (siehe R. Lorenz, „Elektrochemisches Praktikum“, Göttingen 1901, Seite 89).

Nach dem Verfahren von Castner (D. R. P. Nr. 58121) wird das Natrium aus geschmolzenem Aetznatron auf ähnliche Weise abgeschieden. Die Kathode besteht aus einem Stift von Eisen und ist von einem Drahtnetz umgeben, das bestimmt ist, das aufsteigende Natrium an die Oberfläche zu leiten, von wo es mit einer Kelle ausgeschöpft werden kann.

Wenn man den Versuch, so wie vorhin für Aetznatron angegeben, mit geschmolzenem Aetzkali wiederholt, also dieses in einem Eisentiegel einschmilzt und unter Anwendung einer Spitze als Kathode elektrolysiert, so bemerkt man, solange die Stromdichten klein sind, gar keine Abscheidung von Kalium, nur zuweilen erscheinen kleine Lichtblitze von verbrennendem Kalium. Hieraus geht hervor, dass die Abscheidung des Kaliums aus geschmolzenem Aetzkali schwieriger ist als diejenige des Natriums aus geschmolzenem Aetznatron. In