V. *Beiträge zur Theorie des Secundärelementes;*
von F. Streintz und G. Neumann.

(Zweite Mittheilung.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde gezeigt, wie sich jede einzelne Platte eines Secundärelementes electromotorisch während der Ladung und Entladung verhält, ferner wurde nachgewiesen, dass eine Anzahl von Erscheinungen durch den Einfluss des absorbirten Wasserstoffs ihre Erklärung findet.

Die Aufgabe, welche nunmehr herantritt, besteht darin, festzustellen, in welcher Art die Electroden durch die ab- geschiedenen Ionen in den verschiedenen Phasen ihrer Thätigkeit chemisch verändert werden. Eine vollständige Lösung dieser Aufgabe durch directe chemische Analysen der Platten erscheint bei der Schwierigkeit, welche die Untersuchung der electromotorisch wirksamen, jedoch ausserordentlich dünnen Oberflächenschichten bietet, ziemlich ausgeschlossen. Man musste daher einen indirecten Weg in der Weise einschlagen, dass man eine Reihe von Bleiverbindungen, von denen im allgemeinen vermuthet werden konnte, dass sie im Elemente in Thätigkeit treten, auf ihr electromotorisches Verhalten prüfte. Bei der Kenntniss, welche man nach dieser Richtung über jede einzelne Platte besitzt, waren voraussichtlich Schlüsse zu ziehen auf das Vorhandensein oder Fehlen jener.

5. Ueber die Darstellung und das electromotorische Verhalten verschiedener Bleiverbindungen.

Der Untersuchung unterzogen wurden die nachstehenden Substanzen: Suboxyd (Pb_2O), Oxyd (PbO), Mennige (Pb_3O_4), Superoxyd (PbO_2), ferner Oxydhydrat $\text{Pb}(\text{OH})_2$, Superoxydhydrat H_2PbO_3 , und endlich Sulfat PbSO_4 .

1) F. Streintz, Wied. Ann. 38. p. 344. 1889.

Die angewendete physikalische Methode bestand darin: man presste die zu untersuchende Substanz mittelst eines Handstempels in zwei starkwandige Glasgefäße, von denen das eine mit einer Platinelectrode, das andere mit einer vollkommen blank geschabten Bleielectrode versehen war. Eine mit verdünnter Schwefelsäure im Volumenverhältnisse 1:5 getränkte Wollschnur, deren Enden nur während der Versuchsdauer mit der Substanz und mit einer amalgamirten Zinkplatte, welche sich in einem mit Schwefelsäure von derselben Zusammensetzung gefüllten Becherglase befand, in Berührung standen, vermittelte die Leitung. Dabei war die Zinkplatte mit dem einen, die Platin-, bezw. Bleielectrode mit dem anderen Quadrantenpaare eines empfindlichen Electrometers verbunden. Um die Substanz vor dem Angriffe der in der Wollschnur enthaltenen Säure möglichst zu schützen, wurden die Beobachtungen aus den ersten Ausschlägen am Electrometer gewonnen und dieses in gleicher Weise mit Clarkelementen geächt.

Ergab die Messung einen von der gewählten Electrode unabhängigen constanten Werth, dann wurde auf metallische Leitung geschlossen, änderte sich jedoch der Werth mit dem Wechsel der Electrode, dann musste electrolytische Leitung der Substanz angenommen werden. Es war dafür gesorgt, dass sich die Substanzen in trockenem Zustande befanden.

Das Suboxyd (Pb_2O), eine sehr zersetzliche Substanz, ist die Oxydationsstufe des Bleies, welche sich an der Oberfläche dieses Metalls beim Liegen an der Luft bildet. Es wurde nach der Methode von Dulong¹⁾ dargestellt. Zu diesem Zwecke musste aus reinem Bleiacetat und Ammoniumoxalat gefälltes, gut gewaschenes (1:1 500 000) Bleioxalat bei Luftabschluss auf 300° erhitzt werden. Diese Operation geschah in einer Glasröhre, welche mit einem Röhrenluftbad constant auf 300° erwärmt wurde. Durch die Röhre strömte reine, trockene Kohlensäure. Um den Gang der Zersetzung beobachten zu können und um zu verhindern, dass Feuchtigkeit in das Rohr gelange, war das Ende derselben mit einer

1) Dulong, vgl. Kraut-Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. 6. Aufl. III. p. 206. 1875.

Drechsel'schen Trockenflasche verbunden. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde die im Kohlensäurestrom erkaltete Röhre gewogen und dann in der oben genannten Weise bis zum constanten Gewicht behandelt. Das erhaltene grauschwarze Pulver wurde in einer gut schliessenden Flasche, deren Stöpsel mit Paraffin übergossen war, aufbewahrt. Analyse: 3,4504 g Substanz lieferten 4,8059 g Bleisulfat, welchen 3,2855 g Blei oder 95,22 Proc. entsprechen. Pb_2O enthält 96,26 Proc. Pb.

Die Potentialdifferenz dieser Substanz an einer Blei-electrode ergab 0,42 Volt, die an einer Platinelectrode 1,06 Volt gegen Zink. Der Widerstand der Verbindung scheint ein sehr grosser zu sein, da das Electrometer erst allmählich die vollständige Ladung aufnahm und die Messungen daher nicht, wie in allen weiteren Fällen, aus dem ersten Ausschlage, sondern erst aus dem dauernden der Electrometernadel erfolgen konnte.

Bleioxyd (PbO) wurde mit geringen Modificationen nach den Angaben von Berzelius¹⁾ erhalten. Man erhitzte absolut reines Bleinitrat bis zur vollkommenen Zersetzung nicht zu stark in einem Porzellantiegel und rührte es dann mit concentrirter Bleinitratlösung zu einem Brei an; mit diesem Brei wurden die Wände eines zweiten Porzellantiegels dick überstrichen. In diesen Tiegel brachte man nach vorhergegangenen Trocknen desselben Bleinitrat, welches dann gleichfalls durch schwaches Glühen zersetzt wurde. Von dem Tiegelinhalte kam nur der in der Mitte befindliche Theil in Verwendung. Das erhaltene Bleioxyd bildete ein schwach röthliches, gelbes Pulver.

Analyse: Aus 1,2473 g Substanz entstanden 1,6964 g Bleisulfat, in diesem sind 1,1585 g Pb oder 92,95 Proc. PbO enthält 92,82 Proc. Pb.

Das Oxyd ergab die Potentialdifferenz 0,46 Volt an einer Blei-, 1,32 Volt an einer Platinelectrode.

Mennige (Pb_3O_4) wurde nicht besonders hergestellt, sondern das aus der Fabrik „Bleiberger Union“ bezogene

1) Berzelius, vgl. Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chem. 5. Aufl. 2, III. p. 1171. 1884.

Präparat verwendet. Diese Verbindung lieferte an Pb 0,75, an Pt 1,53 Volt gegen Zink.

Bleisuperoxyd (PbO_2) resultirte nach dem wenig abgeänderten Verfahren von Wöhler.¹⁾ Mit reinem Natriumcarbonat gefälltes Bleiacetat gab mit Brom so lange versetzt, bis die über den Niederschlag stehende Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt war, braunes Bleisuperoxyd. Dieses wurde durch Dekantation ausgewaschen, bis die Waschwässer weder mit Silbernitrat Bromreaction, noch mit Schwefelwasserstoff Bleireaction zeigten. Das Product mit Salpetersäure gekocht gab kein Blei ab, war also oxydfrei.

Analyse: 3,7982 g dieses Oxydes gaben 4,7959 g Sulfat mit einem Gehalt von 3,2752 g Blei oder 86,23 Proc.; PbO_2 verlangt 86,59 Proc. Pb.

Mit dieser Verbindung wurden zahlreiche electrometrische Beobachtungen angestellt. An einer Bleielectrode ergab sich ein Mittelwerth von 2,410 Volt, an einer Platinelectrode von 2,411 Volt. Dabei weichen die Einzelbeobachtungen nur wenig von dem Mittel ab. Es steht daher ausser Frage, dass Bleisuperoxyd *metallisch leitet*.

Aron²⁾ beobachtete, dass PbO_2 mittelst Collodium auf Bleistreifen aufgetragen, eine ursprüngliche Spannung von 1,4 Daniell gegen Blei zeige, diese Spannung jedoch schon nach kurzer Zeit auf den Werth von ungefähr 1 Dan. sinke. Aron wurde durch diesen Versuch auf die Vermuthung geführt, dass nicht PbO_2 , sondern vielmehr das von Wernicke³⁾ dargestellte Bleisuperoxydhydrat die electromotorisch so kräftig wirksame Verbindung im Elemente sei.

Es stellte sich auch bei den vorliegenden Versuchen mit PbO_2 heraus, dass die ursprüngliche Spannung von 2,4 Volt gegen Zink, welche einer Potentialdifferenz von ungefähr 2 Volt gegen metallisches Blei entspricht, nicht lange vorhielt, wenn die mittelst des gewöhnlichen Handstempels auf die Electrode gepresste Schicht von PbO_2 mit Schwefelsäure

1) Wöhler, Journ. f. prakt. Chem. 90. p. 383. 1863.

2) Aron, Electrotechn. Zeitschr. 4. p. 103. 1883.

3) Wernicke, Pogg. Ann. 141. p. 109. 1870.

übergossen worden war. Dabei bemerkte man jedoch aus der Verdunkelung der Farbe des PbO_2 , dass die Säure langsam dasselbe durchtränkte, bis sie endlich die metallische Electrode erreicht hatte. Selbstverständlich musste dann die Spannung sinken, da an die Stelle von PbO_2 allmählich Pb gegen Zn trat.

Zweifellos war es derselbe Vorgang, welcher bei dem Versuche von Aron die Potentialdifferenz herabdrückte.

Wurde in eine Glasröhre das Superoxyd mit Hülfe einer starken Filterpresse auf einen eingeschmolzenen Bleistempel gepresst — das Superoxyd bildete dann einen zusammenhängenden Cylinder von einer Festigkeit, welcher die der Kreide übersteigt —, und mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so erhielt man folgende Potentialdifferenzen gegen amalgamirtes Zink:

unmittelbar nach der Zusammenstellung	2,42 Volt
nach einer Stunde	2,48 „
nach einem Tage	2,47 „
nach 2 Tagen	2,47 „
„ 8 „	2,47 „
„ 9 „	1,80 „

Das Potential der Superoxydschicht blieb demnach acht Tage lang unverändert, erst mit dem neunten Tage trat eine erhebliche Abnahme ein. Die Schwefelsäure hatte zu dieser Zeit den oberen Theil der Schicht völlig abgehoben, sodass er wie ein Pfropfen aussah, und erfüllte nun den Raum zwischen den beiden Parteien.¹⁾

Bleioxydhydrat Pb(OH)_2 . Die Darstellung geschah aus reinem Bleiacetat und kohlenstoffreiem Ammoniak. Das Ammoniak wurde zur Reinigung mit etwa einem Drittel von der Menge Bleiacetat versetzt, welche nöthig ist, um es vollständig zu zersetzen, und mit der klaren Flüssigkeit das Bleihydroxyd gefällt. Um die Kohlensäure der Luft abzuhalten, geschah die Fällung in einem hohen Cylinder *a*, welcher mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte ein Heber *b*, dessen innerer

1) Vgl. eine ähnliche Beobachtung von Siemens im Anhang zu Aron, l. c. p. 103.

wieder nach oben gebogener Schenkel bis zur Oberfläche des erzeugten Niederschlages reichte. In der zweiten Bohrung befand sich ein Tropftrichter (c) und in der dritten ein rechtwinkliges, unter dem Stopfen endendes Leitungsrohr (d), welches mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat nebst Waschflaschen (e und f) verbunden war.

Zunächst kam in den Cylinder die Bleiacetatlösung, dann wurde der Stopfen mit dem am Ende mittelst Quetschhahn verschlossenen Heber aufgesetzt, alsdann der Rest des

Cylinders mit Wasserstoff gefüllt und hierauf das Ammoniak durch den Tropftrichter hinzugegeben, indem der Stöpsel der Waschflasche e gelüftet und sowohl dieser wie der Hahn des Tropftrichters sofort nach dem vollendeten Einfließen geschlossen wurde. Hatte sich der Niederschlag abgesetzt, so öffnete man den Quetschhahn am Heber und die über dem Bleihydroxyd stehende Flüssigkeit wurde durch den Wasserstoff herausgedrängt. Dann wird, wie vorher mit Ammoniak, der Cylinder mit ausgekochtem Wasser durch den Tropftrichter gefüllt, der Inhalt geschüttelt und solange mit ausgekochtem Wasser gewaschen, als noch die abfließende Flüssigkeit Reaction auf Blei oder Ammoniak zeigte. Auf ersteres geschah die Prüfung mit Schwefelwasserstoff, auf letzteres mit Nessler'schem Reagenz. Der Niederschlag wurde sofort nach der Darstellung, in noch feuchtem Zustande, benutzt, und zeigte sich in Berührung mit der sauren Schnur

electromotorisch sehr veränderlich. So ergab diese Verbindung an einer Bleielectrode im ersten Augenblicke 0,61 Volt, eine halbe Minute später nur mehr 0,56 Volt gegen Zn. Aus diesem Grunde wurde sie in ihrem Verhalten an einer Platinelectrode gar nicht untersucht.

Bleisuperoxydhydrat bekamen wir nach der Wernicke'schen Vorschrift aus Natriumbleitartrat, welches entstand durch Lösen von 100 g Bleiacetat, 75 g Natriumhydroxyd und 100 g Kaliumhydrotartrat. Beim Eintragen des festen Natriumhydroxyd in die schwach erwärmte Bleiacetatlösung schied sich theils ein mennigrother, theils ein gelber Körper aus, welcher sich dann in dem Kaliumhydrotartrat vollständig löste. Die filtrirte kalte Flüssigkeit wurde in ein Becherglas gegossen, in welchem ein mit Lösung von weinsaurem Kalinatron gefülltes Thondiaphragma stand. Die Electroden bestanden aus Platinblech: die Anode tauchte in die Lösung von Natriumbleitartrat, die Kathode in die von Kaliumnatriumtartrat. Der durch zwei Secundärelemente gelieferte Strom wurde durch Einschalten von Rheostatenwiderstand auf 0,12 A. gebracht; die Klemmenspannung zwischen den Electroden schwankte zwischen 2,4 und 2,6 Volt. Die Anode überzog sich anfänglich mit Schichten, welche die Farben dünner Blättchen sehr schön zeigten; später erhielt dieselbe vollständig das Aussehen einer geladenen positiven Platte des Plantéelementes. Während der Electrolyse entstand der einigen Kohlenwasserstoffen eigenthümliche unangenehme Geruch. Nach 24-stündiger Einwirkung des Stromes wurde ohne Unterbrechung desselben anfänglich mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, welcher nach der Poleck- und Thümmel'schen Methode¹⁾ gereinigt war, und von dem 20 ccm bei 120 mm Druck in 60 Minuten verdampfen. Nach dem Waschen mit Aether wurde das Hydrat sofort durch Biegen der Platinelectrode von dieser losgelöst und zwischen Fliesspapier abgepresst.

1) Poleck u. Thümmel, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, p. 2863. 1889.

Es wog die Substanz:

am 26. April	5 ^h	20 ^m	nachmittags:	4,6045 g	Die Gewichte variirten
" "	5	45	"	4,6036 "	mit der Beschaffenheit
" "	5	55	"	4,6031 "	der Luft; bei feuchtem
" "	6	25	"	4,6021 "	Wetter war die Substanz
" 27. April	10	—	vormittags:	4,5869 "	schwerer als bei trockenem.
" 28. April	7	15	"	4,5796 "	Auf das kleinste
" 29. April	8	45	"	4,5761 "	Gewicht, also auf die am
" 30. April	8	45	"	4,5666 "	wenigsten hygroskopische
" 1. Mai	11	—	"	4,5608 "	Wasser enthaltende
" 2. Mai	10	30	"	4,5581 "	Verbindung bezogen
" 3. Mai	5	15	nachmittags:	4,5541 "	ergab die Analyse:
" 8. Mai	4	40	"	4,5843 "	4,5541 g lieferten 5,3859 g
" 12. Mai	8	20	vormittags:	4,5836 "	Bleisulfat; diesem entsprechen
" 16. Mai	4	—	nachmittags:	4,5738 "	3,6783 g Blei
" 6. Juni	8	40	vormittags:	4,5880 "	od. 80,77 % Pb. H_2PbO_3
" 8. Juni	12	—	mittags:	4,5846 "	verlangt 80,54 % Pb.

Diese Formel stimmt mit der von Wernicke¹⁾ gefundenen. Vor kurzem hat Schreber²⁾ anlässlich einer Untersuchung über electromotorische Kräfte dünner Superoxydschichten aus dem Gewichte des bei der Electrolyse von weinsaurem Bleioxydkali ausgeschiedenen Anions geschlossen, dass dies Hydroxyd nach der Formel $Pb(OH)_4$ zusammengesetzt sei. Diese Formel wäre nur dann möglich, wenn man voraussetzt, dass die Verbindung schon durch das Waschen mit absolutem Alkohol einen Theil reinen Wassers abgegeben habe, denn die gefundene Bleimenge von 3,6783 g verlangt 4,8700 g $Pb(OH)_4$, mithin ein Gewicht, welches bedeutend grösser ist, als jenes des direct nach der Darstellung gewogenen Hydroxydes. Es scheint demnach die Wernicke'sche Formel die richtige zu sein.

Am Electrometer ergab diese Verbindung an einer Bleielectrode 0,96 Volt, an einer Platinelectrode dagegen 1,68 Volt gegen Zink. Die Leitung geht mithin auf electrolytischem Wege vor sich.

Die electrometrische Untersuchung der verschiedenen Oxydationsstufen des Bleies ergibt das Resultat, dass die *Potentialdifferenz gegen Zink mit dem Gehalte der betreffenden Oxyde, bezw. Hydroxyde an Sauerstoff steigt*. Ferner besitzt nur ein einziges Oxyd, das PbO_2 , metallisches Leitungsvermögen.

1) Wernicke, l. c. p. 109.

2) Schreber, Wied. Ann. 36. p. 662. 1889.

Bleisulfat PbSO_4 wurde aus reinem Bleiacetat und Schwefelsäure dargestellt und das gefällte Salz so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses weder Blei- noch Schwefelsäure-reaction zeigte. Das Electrometer zeigte eine Spannung von 0,82 Volt an der Pb-, eine solche von 1,14 Volt an der Pt-Electrode, wenn die Leitung durch die kurze Zeit dauernde Verbindung mit der Wollschnur hergestellt war. Wenn jedoch das Salz mit Schwefelsäure (1:5) übergossen sich selbst überlassen blieb, so sank die ursprüngliche Differenz $\text{HgZn} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbSO}_4 | \text{Pb} = 0,85$ Volt nach mehreren Stunden auf 0,50 Volt, am nächsten Tage noch weiter bis zu einem Minimalwerthe von 0,45 Volt, um dann allmählich wieder auf 0,8 V. und darüber hinaus zu steigen. Die Erklärung wird in ähnlicher Weise wie bei PbO_2 darin zu suchen sein, dass die Schwefelsäure allmählich bis zur Electrode vordringt, wodurch an Stelle des Sulfates das Metall in Berührung mit der Säure tritt. Sobald dies erfolgt ist, hat man es mit der Combination:

zu thun.

Im nächsten Stadium wird durch Einwirkung der Säure die Oberfläche der Electrode allmählich in Sulfat umgesetzt, und so wieder die ursprüngliche Combination hergestellt.

Es ist leicht einzusehen, dass Schichten, welche durch chemische Processe gebildet werden, viel inniger an den Electroden haften, als solche, welche durch mechanischen Druck erzeugt sind.

Die nächste Aufgabe bestand nun darin, festzustellen, in welcher Weise das electromotorische Verhalten des Superoxydes sich verändert, wenn auf dasselbe eine electrolytisch leitende Bleiverbindung geschichtet wird.

Presst man auf PbO_2 Bleisuperoxydhydrat und stellt in der angegebenen Weise eine Verbindung durch die Wollschnur her, so erhält man regelmässig eine niedrigere Spannung als dem PbO_2 entspricht. Diese Spannung erwies sich bei verschiedenen Messungen ziemlich veränderlich, erreichte aber niemals den Werth von 2 Volt. War die Wollschnur mit Säure befeuchtet, dann schwankten die Zahlen zwischen

1) Streintz u. Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 178. 1886.

1,7 und 1,9, war sie mit destillirtem Wasser getränkt, so erhielt man 1,6 bis 1,7 Volt gegen Zink.

Eine auf PbO_2 gepresste Schicht von H_2PbO_3 verursacht demnach eine nicht unbeträchtliche Abnahme der electromotorischen Kraft der ersten Verbindung.

Schichtet man hingegen auf PbO_2 das Sulfat in einer Dicke von mehreren Millimetern, so wird dadurch die Potentialdifferenz des PbO_2 nicht geändert. Es ergab PbO_2 allein bei Berührung mit der Schnur 2,41, mit der aufgetragenen Sulfatschicht 2,40 Volt in derselben Versuchsanordnung.

6. Ergänzende Versuche mit Bleiplatten in Schwefelsäure. — Formeln.

Wenn man eine gewöhnliche an der Luft gelegene Bleiplatte in verdünnter Schwefelsäure mit einer amalgamirten Zinkplatte electrometrisch vergleicht, so findet man eine Potentialdifferenz von 0,75 bis 0,77 Volt; eine vollständig blanke Bleiplatte hingegen zeigt in derselben Combination nur 0,45 Volt. Zur Erklärung wurde angenommen¹⁾, dass die Oxydschicht, welche das Metall im ersten Falle bedeckt, die Vergrößerung der Potentialdifferenz bewirke. Nach den in § 5 mitgetheilten Zahlen ergibt sich jedoch, dass keiner der etwa in Betracht kommenden Oxydationsstufen eine derartige Vergrößerung zugeschrieben werden kann. Hingegen liefert das an einer Bleielectrode aufgetragene Sulfat einen Werth, welcher den obigen nur unbedeutend übersteigt.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde die vorher an der Luft gelegene Bleiplatte im Electrolyt dauernd belassen; die ursprüngliche Spannung von 0,78 Volt sank im Laufe weniger Stunden auf 0,45 Volt herab, um dann nach Tagen, also beträchtlich verlangsamt, wieder zu steigen bis zu Werthen, welche den ursprünglichen noch übertrafen. Also auch die Veränderung, welche die Platte mit der Zeit erfährt, geht analog vor, wie jene einer Bleielectrode, die von Sulfat umgeben ist. Man war demnach genöthigt, anzunehmen, dass die das Metall bedeckende Suboxydschicht

1) Streintz u. Aulinger, l. c. p. 178.

unmittelbar nach ihrer Berührung mit der Säure in Sulfat umgesetzt werde nach der Formel:

Nun dringt die Säure allmählich durch die gebildete Sulfatschicht hindurch, tritt in directen Contact mit der metallischen Oberfläche und bewirkt so das Absinken der Spannung bis auf den Metallwerth.

Im weiteren Verlaufe verwandelt sich durch den Angriff der Säure diese Oberfläche in Sulfat und die Spannung geht mit der neuen Veränderung wieder in die Höhe.

Eine Bleiplatte mit blanker Oberfläche, deren Ausgangswerth bei 0,45 Volt liegt, unterliegt in der Säure demselben Processe, wie die an der Luft gelegene Platte in ihrer zweiten Phase.

Wenn man hingegen die geladene negative Platte eines Elementes an der Luft trocknet und dann wieder in die Säure taucht, so ist zwar die ursprüngliche Potentialdifferenz dieselbe wie bei einer nicht formirten an der Luft gelegenen Platte, die Differenz sinkt auch — jedoch in bedeutend verlangsamtem Maasse — auf den Metallwerth herab, erhält sich aber von da an auf *vollständig constantem Niveau*. Dabei erstreckten sich die Beobachtungen auf den Zeitraum von zwei Monaten.

Eine geladene negative Platte, die stets in der Säure belassen bleibt, weicht von dem Metallwerthe überhaupt nicht ab.

Würde der Unterschied zwischen einer gewöhnlichen Bleiplatte und der geladenen negativen eines Elementes nur in der durch die Formirung bewirkten Vergrößerung der Oberfläche der letzteren bestehen, dann wäre ein Grund für das abweichende Verhalten beider Platten kaum aufzufinden. Unter der Voraussetzung, dass die geladene Platte mit absorbirtem Wasserstoff versehen ist, ergibt sich eine ungezwungene Erklärung der Erscheinung.

Sei durch a die Anzahl der wirksamen Bleimolecüle, ferner durch m jene der absorbirten Wasserstoffmolecüle gegeben, bedeute ferner $c\text{H}_2\text{SO}_4 + d\text{H}_2\text{O}$ die moleculare Zusammensetzung des Electrolytes, so gelangt man zur Gleichung:

An einer gewöhnlichen Platte ist $m=0$ und somit sämtliches Blei in Sulfat umgesetzt. An einer geladenen Platte hingegen ist $m > 0$ und die erzeugte Sulfatmenge geringer. Je nach dem Vorrathe von Wasserstoff wird also die Bildung von Bleisulfat und damit auch die Veränderung des Potentialwerthes der Platte verzögert. So lange die Variable m den Werth von a übersteigt, kann die Gleichung nicht erfüllt werden, und es bleibt die auf der linken Seite derselben gegebene Anordnung bestehen, d. h. eine Bildung von Sulfat findet überhaupt nicht statt.

Bei der Entladung des Elementes wird an der negativen Platte Sauerstoff entwickelt. In welcher Weise in diesem Falle der absorbirte Wasserstoff die Electrode vor Oxydation schützt, wurde in der ersten diesen Gegenstand behandelnden Mittheilung auseinandergesetzt.¹⁾ Nur muss, um die Erfahrungen, welche unterdessen über das electromotorische Verhalten der verschiedenen Oxydationsstufen gesammelt wurden, anzupassen, vorausgesetzt werden, dass das beim weiteren Vorrückender Entladung oder bei sehr kräftigen Entladungsströmen entwickelte PbO von der Schwefelsäure sogleich in Sulfat umgesetzt und dadurch das allmähliche Steigen der Potentialdifferenz bis zu 0,8 Volt beziehungsweise das augenblickliche Einsetzen derselben mit diesem höheren Werthe bedingt werde.

Die chemische Untersuchung der negativen Platte ergab, dass nach beendeter Ladung kein Sulfat an derselben vorhanden, dass aber in den Stadien vorgeschrittenerer Entladung dieses Salz bereits in geringerer oder grösserer Menge gebildet war. Um diesen Nachweis liefern zu können, wurde die Schwefelsäure des Voltameters durch Beschießen mit destillirtem Wasser so lange verdünnt, bis das dauernd geschlossen belassene Voltameter keinen Ausschlag an einer empfindlichen Spiegelboussole hervorrief. Es waren ungefähr 24 Stunden erforderlich, bis sich die ursprünglich mit Säure vollgesogene Platte mit reinem Wasser durchtränkt hatte.

1) F. Streintz, l. c. p. 355.

Das Secundärelement tritt in das Stadium der Erschöpfung, wenn an beiden Platten ein electrisches Gleichgewicht herbeigeführt ist. Gladstone und Tribe¹⁾ vermuthen, dass dasselbe unter gewissen Umständen durch die Bildung von Bleisulfat herbeigeführt werden könne. Die Unmöglichkeit dieser Vermuthung ergibt sich aus dem im § 5 untersuchten Verhalten von Blei gegen Sulfat einerseits, von Superoxyd gegen Sulfat andererseits. Die beiden englischen Chemiker bemerken jedoch, dass bei rasch entladene Zellen das metallische Blei nicht blos in Sulfat, sondern auch in Superoxyd verwandelt werden könne, eine Anschauung, welche aus physikalischen Gründen für alle bisher praktisch hergestellten Elemente ohne Rücksicht auf die Intensität des Entladungsstromes in Anspruch zu nehmen ist.²⁾

Die physikalische Methode hat vor der chemischen in diesem Falle den Vorzug, die weitaus empfindlichere zu sein, da, wie Oberbeck³⁾ und Schreiber⁴⁾ nachgewiesen, eine ausserordentlich dünne Schicht einer metallisch leitenden Substanz genügt, um die electromotorische Eigenschaft derselben zur Geltung zu bringen.

Eine Wiederholung des Versuches von Gladstone und Tribe, nach welchem bei der Electrolyse von Bleisulfat in Schwefelsäure zwischen Platinelectroden an der Anode Superoxyd, an der Kathode schwammiges Blei ausgeschieden wird, ergab dasselbe Resultat und kann somit als weiterer Beleg für die Richtigkeit des Satzes hingestellt werden, dass das an der negativen Platte bei der Entladung bereits gebildete Sulfat durch weitere Abscheidung von Sauerstoff zum Theile in Superoxyd umgesetzt wird.

Um nun auf die Vorgänge, welche sich auf einer positiven Platte in den verschiedenen Stadien ihrer Thätigkeit abspielen, zu kommen, soll zunächst hervorgehoben werden, dass sich dieselbe in Bezug auf Sulfatbildung conform mit der negativen Platte verhielt. An einer vollständig geladenen

1) Gladstone u. Tribe, Secundäre Batterien, deutsch v. Reichenbach, p. 36. 1884.

2) Streintz u. Aulinger, l. c. p. 186.

3) Oberbeck, Wied. Ann. 31. p. 669. 1887.

4) Schreiber, l. c. p. 670.

Platte konnte Sulfat nicht nachgewiesen werden, während der Entladung hatte sich aber das Salz gebildet.

Die Aron'sche Anschauung¹⁾, nach welcher das Superoxydhydrat der wirksame Körper im Elemente sei, findet durch die vorliegende Untersuchung keine Bestätigung, wenn auch zugegeben werden mag, dass dieser Körper bei der Ladung gewissermaassen als Nebenprodukt gebildet werden könne. Das electromotorische Verhalten des Electrolyten H_2PbO_3 tritt in den Hintergrund gegenüber dem metallischen Leiter PbO_2 , welcher, in entsprechend dichten Schichten aufgetragen, sowohl die hohe Potentialdifferenz als auch die Constanz des Elementes bewirkt.

Das während der Entladung der positiven Platte gebildete Sulfat verändert, wie ferner gezeigt wurde, die Potentialdifferenz in keinerlei Weise, und es ergibt sich daher auch kein Widerspruch mit den Erfahrungen, welche über das electromotorische Verhalten der positiven Platte während der Ladung und Entladung gesammelt wurden.

Das Ergebniss der Untersuchung lässt sich kurz dahin ausdrücken:

Die sämmtlichen im Secundärelemente auftretenden Erscheinungen finden in dem Verhalten von Blei, dessen Sulfat und Superoxyd, ferner in dem der gasförmigen Ionen Sauerstoff und Wasserstoff ihre hinreichende Erklärung. Bei der Entladung wird die metallische Oberfläche der negativen Platte zunächst in Sulfat, dann zum Theil in Superoxyd umgesetzt, während das Superoxyd der positiven Platte oberflächlich in Sulfat übergeht; durch die Ladung hingegen wird das Sulfat an beiden Platten beseitigt, sodass nach Vollendung derselben die negative Platte aus Blei mit absorbirtem Wasserstoff, die positive Platte aus reinem Superoxyd besteht.

Es handelt sich nun noch darum, das Gesagte durch chemische Gleichungen auszudrücken. Die Anzahl der an einer geladenen negativen Platte vorhandenen Bleimolecüle sei wieder durch a , ferner jene der absorbirten H-Molecüle durch m gegeben. Aus dem Electrolyt von der Zusammensetzung ($c \text{ H}_2\text{SO}_4 + d \text{ H}_2\text{O}$) wird bei der Entladung so lange

1) Aron, l. c. p. 103.

O abgeschieden, bis das Metall mit einer electromotorisch eben wirksamen Schicht von Superoxyd bedeckt ist. Ein Theil des entwickelten O wird gasförmig bleiben, und es soll angenommen werden, dass zur Herstellung der Schicht die Entwicklung von k O-Moleculen erforderlich ist. Man erhält dann:

$$\begin{aligned} & (a \text{ Pb} + m \text{ H}_2) + c \text{ H}_2\text{SO}_4 + (d - k) \text{ H}_2\text{O} + k \text{ O} \\ = & (a + m - g) \text{ Pb} + (g - f - m) \text{ PbO}_2 + f \text{ PbSO}_4 + (c - f) \text{ H}_2\text{SO}_4 \\ & + (f + d + m - k) \text{ H}_2\text{O} + (k + f + m - 2g) \text{ O}. \end{aligned}$$

An der positiven Platte wird der Process der Entladung bis zur Abscheidung von k -Moleculen H geführt. Bezeichne a_1 die Anzahl der PbO_2 , b_1 jene der H_2PbO_3 , so ergibt sich:

$$\begin{aligned} & a_1 \text{ PbO}_2 + b_1 \text{ H}_2\text{PbO}_3 + c \text{ H}_2\text{SO}_4 + (d - k) \text{ H}_2\text{O} + k \text{ H}_2 \\ = & (a_1 - g_1) \text{ PbO}_2 + (b_1 - h_1) \text{ H}_2\text{PbO}_3 + f_1 \text{ PbSO}_4 + (c - f_1) \text{ H}_2\text{SO}_4 \\ & + (d + 2f_1 + h_1 - k) \text{ H}_2\text{O} + (k - f_1) \text{ H}_2. \end{aligned}$$

wobei:

$$f_1 = g_1 + h_1.$$

Nur der Vollständigkeit wegen wurde auch $\text{H}_2\text{PbO}_3 = \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ in die Formel aufgenommen; denkt man sich diese Verbindung nach der Entladung der Platte in Superoxyd und Wasser zerfallen, so hat man $b_1 = h_1$ zu setzen. Will man aber, um die Formel übersichtlicher zu gestalten, jene überhaupt nicht berücksichtigen, so kann $b_1 \text{ H}_2\text{PbO}_3$ in $a_1 \text{ PbO}_2 + (d - k) \text{ H}_2\text{O}$ enthalten gedacht werden und es ist somit auch $b_1 = 0$ zu setzen.

Von den gasförmigen Ionen wurden die gleichen Mengen als zu H_2O vereint gedacht; damit soll jedoch weiteren Untersuchungen über die Entwicklung von freien Gasen an beiden Platten in keinerlei Weise vorgegriffen werden. So ist es z. B. nach den Versuchen über die Rückstandsbildung wahrscheinlich, dass auch noch nach vollendeter Entladung der negativen Platte eine Anzahl von H-Moleculen absorbiert bleibe; dadurch würde die gebildete H_2O -Menge geringer, die entwickelte O-Menge hingegen grösser ausfallen.

Hervorzuheben ist noch, dass die Formeln nur für die in die Praxis eingeführten Elemente Geltung besitzen. Bei diesen Elementen sind nämlich beide Platten von ungefähr gleich grosser electrolytisch thätiger Oberfläche, da die abgewendeten Seiten der etwa vermehrten negativen Platten

nur in geringfügigem Grade an den Processen bei der Ladung und Entladung theilnehmen.

Wenn man hingegen die thätige Oberfläche der Superoxydplatte bis zu einem gewissen Grade verkleinert, dann wird durch sie die Erschöpfung des Elementes herbeigeführt werden. Dies muss, wie aus dem Vorhergehenden leicht einzusehen ist, dadurch bewirkt werden, dass das an der positiven Platte entstandene Sulfat durch fortgesetzte Abscheidung von H theilweise zu metallischem Blei reducirt wird.

In einer dritten Mittheilung sollen zunächst Bestimmungen der Capacität von Elementen mit verschieden grossen positiven Platten veröffentlicht, ferner weitere Angaben über das Verhalten der gasförmigen Ionen gemacht werden; calorimetrische Untersuchungen endlich sollen den Gegenstand zum Abschlusse bringen.

Phys. u. chem. Inst. der Univ. Graz, Ende Juni 1890.