

Über die thermochemischen Vorgänge im Secundär-Elemente

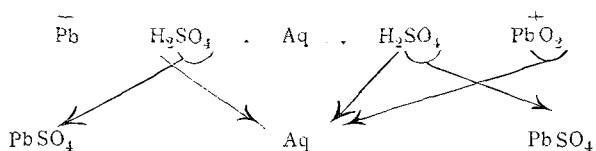
von

Franz Streintz.

Aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1894.)

Die chemische Energie in einem Secundärelemente kommt dadurch zu Stande, dass auf Kosten der im Elektrolyte befindlichen Schwefelsäure an beiden Platten Bleisulfat ausgeschieden wird. Wendet man die von Pfaundler¹ für die Prozesse in einigen constanten Ketten gewählte übersichtliche Darstellung an, so erhält man als Ausdruck für die gemachte Behauptung das nachstehende Schema:



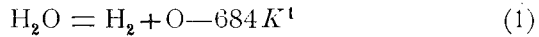
Dabei wird auf begleitende Nebenerscheinungen, bestehend in der Bildung der Verbindung H_2PbO_3 , in der Absorption von H durch die negative Platte und endlich in der Ausscheidung von freien Gasen,² keine Rücksicht genommen. Ferner ist vorausgesetzt, dass bei der Entladung sämtliche Säure zur Salzbildung verbraucht wird.

Um die chemische Energie zu berechnen, zerlegt man sich vortheilhaft den Entladungsvorgang in drei Phasen.

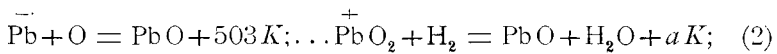
¹ Pfaundler, Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, III, S. 578, 1888--1890.

² Streintz und Neumann, Wied. Ann., 41, 1890, S. 111 enthält die vollständigen Gleichungen.

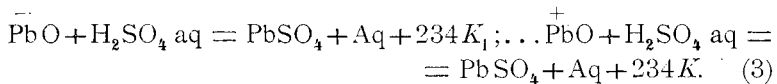
In der ersten Phase wird durch die Thätigkeit der Ionen 2H^+ und SO_4^{--} Wasser zerlegt; für diesen Vorgang gilt die Gleichung



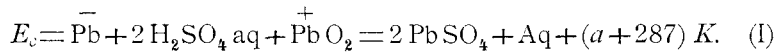
Der Sauerstoff erscheint an der negativen Platte, dieselbe oxydierend; der Wasserstoff reducirt das an der positiven Platte befindliche Superoxyd in Monoxyd unter Bildung von Wasser; es ergibt sich



da die Metalloxyde neben freier Säure nicht bestehen können, so tritt in der dritten Phase Sulfatbildung ein; die thermochemische Gleichung ist für beide Elektroden dieselbe und lautet:



Durch Addition der Gleichungen in (1), (2) und (3) erhält man für die chemische Energie



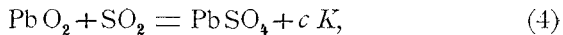
Bei Elementen mit grösserem Gehalt an Säure ist die jeweilige Verdünnungswärme derselben durch das bei der Entladung gebildete Wasser als additives Glied hinzuzufügen; auch wird die Lösungswärme des Bleisulfates in der Schwefelsäure zu berücksichtigen sein.

Sieht man von diesen Umständen zunächst ab, so beschränkt sich das thermochemische Problem auf die Aufgabe, die unbekannte Wärmetönung a direct oder indirect zu ermitteln oder mit andern Worten, das Bleisuperoxyd in irgend eine stabile Verbindung, deren potentielle chemische Energie bekannt ist,

¹ Die in der Abhandlung vorkommenden thermochemischen Angaben und Bezeichnungen sind dem Lehrbuch der allgemeinen Chemie (II. Band, 1893) von Ostwald entnommen. — Die Arbeit, welche gegen den Atmosphärendruck durch Entstehung von 1·5 Grammolekülen Knallgas geleistet wird, wurde nicht berücksichtigt, da die Gase in der zweiten Phase wieder verschwinden.

unter Beobachtung der bei der Reaction auftretenden Wärme überzuführen.

Hiezu erschien ein Versuch geeignet, der in Vorlesungen über Experimentalchemie vorgeführt wird. In einem Kolben hängt ein Mousselinbeutelchen, das pulverförmiges Superoxyd enthält; leitet man einen lebhaften Strom von Schwefeldioxyd in denselben ein, so entsteht Bleisulfat unter so beträchtlicher Erhitzung der Substanz, dass das einhüllende Gewebe verbrennt. Bezeichnet man die entwickelte Wärme mit c , so ergibt sich



wobei noch die Arbeit beim Verschwinden des Gases zu berücksichtigen wäre.

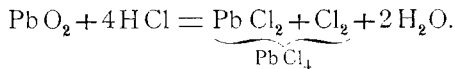
Sollen brauchbare Messungen dieser Reactionswärme an gestellt werden, so musste vor Allem das organische Gewebe durch ein neutrales Behältniss für das Pulver ersetzt werden. Zu diesem Behufe dienten der Reihe nach Körbchen aus feinstmaschigem Platinnetz, Glaswolle, Glimmerplättchen.

Einige orientirende Versuche ergaben, dass der Gasstrom von SO_2 nur geringe Mengen der Substanz umzusetzen im Stande ist; infolge dessen waren die zu erwartenden absoluten Wärmemengen klein; man musste demnach zum empfindlichsten Instrumente, dem Eiscalorimeter greifen.

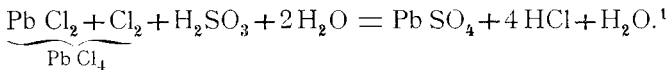
Leider stellte es sich heraus, dass die Intensität der Reaction bei der niedrigen Temperatur (der Gasstrom war selbstverständlich vor seinem Eintritte in das Reagirglas des Calorimeters auf 0° gekühlt worden) ganz bedeutend geschwächt wird. Es musste daher eine Vorwärmung der Substanz vorgenommen werden durch eine kleine Platinspirale, der auf galvanischem Wege eine genau gemessene Wärmemenge zugeführt wurde. Trotzdem blieb auch nunmehr der überwiegende Theil des Pulvers unverändert. Der Quecksilberfaden im Capillarrohr des Calorimeters hatte jedoch grössere Bewegungen vollzogen, so dass noch Hoffnung vorhanden war, es werde sich durch Wägungen vor und nach dem Versuche der Werth c ermitteln lassen. Die Resultate standen jedoch in keiner Übereinstimmung unter einander, so dass sich die Vermuthung aufdrängte, es sei durch die galvanische Erwärmung

ein veränderlicher Bruchtheil des Superoxydes in Monoxyd übergegangen.

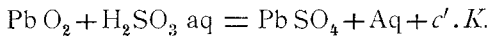
Es war daher ein anderer Weg einzuschlagen, welcher auch schliesslich zum Ziele führte. Aus Versuchen ergab sich, dass schwefelige Säure (H_2SO_3 , aq) allein nicht im Stande ist, PbO_2 zu verändern. Concentrirte Salzsäure jedoch zerstört das Superoxyd unter Bildung von Bleichlorid (PbCl_2) Bleitetrachlorid (PbCl_4) und unter Entwicklung von freiem Chlor nach der Formel



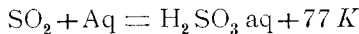
Einzelnen ist somit keine von beiden Säuren für den gewünschten Zweck zu verwerthen; wohl aber, wenn man aus ihnen eine entsprechende Mischung herstellt. Dann wird das Blei an SO_4 , das Chlor an H gebunden, entsprechend der Gleichung



Da der in der Mischung enthaltene Chlorwasserstoff keiner Veränderung durch den Process unterliegt, das Entstehen von einem Molekül Wasser aber mit Rücksicht auf den Überschuss von Wasser in der Lösung nicht in Betracht kommt, so kann man für beide neben einander verlaufenden Reactionen die thermochemische Gleichung aufstellen



Mit Zuhilfenahme des Werthes



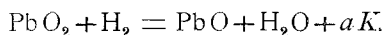
ergibt sich

$$c - c' = 77 K. \quad (5)$$

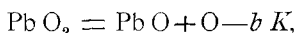
Gasförmiges SO_2 tritt nicht auf; der Atmosphärendruck leistet somit keine Arbeit, noch wird eine solche gegen ihn verrichtet.

¹ Es ist nicht ausgeschlossen, dass ein Theil des Bleies an Cl_2 gebunden bleibt. Da jedoch die Neutralisierungswärme des Chlorbleies (223 K) jener des Sulfates (234 K) nahezu gleichkommt, so ist dadurch eine Fehlerquelle nicht zu befürchten.

Um nun an Stelle von a in der Gleichung für die chemische Energie den experimentell auszumittelnden Werth c' zu erhalten, verfährt man folgendermassen. Es war



Bezeichnet man die Wärme, welche entwickelt wird, wenn Monoxyd in Superoxyd übergeführt wird mit b , also



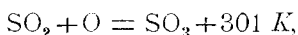
so gibt die Differenz dieser beiden Gleichungen die Bildungswärme des Wassers, d. h.

$$a + b = 684 K, \quad (6)$$

ferner lässt sich Gleichung (4) in die Form bringen



und da



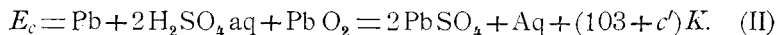
so ergibt sich



Die Wärmetönung dieses Vorganges ist zu 644 K bestimmt worden; daraus folgt

$$c + b = 945 K. \quad (7)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (5), (6) und (7) können also a , b , c und c' berechnet werden, sobald eine dieser vier Grössen bekannt ist. Sollen a , b oder c für sich bestimmt werden, dann kommt noch die durch die Gase geleistete Arbeit entsprechend zu berücksichtigen. Hingegen ist bei Einführung des Werthes c' in die Gleichung für die chemische Energie an den Zahlen, welche sich für $(a + b)$ und für $(b + c)$ ergaben, keine Correction in diesem Sinne vorzunehmen. Es lehrt dies eine einfache Überlegung. Die Gleichung lautet nunmehr



Zur Bestimmung von c' war zunächst wieder das Calorimeter ausersuchen. Allein der Nachtheil einer nicht vollkommen verlaufenden Reaction trat auch hier ein und zudem war es misslich, dass man wegen der Einrichtung dieses Instrumentes nicht in der Lage war, den Verlauf des Processes mit den Augen zu verfolgen. Ich bediente mich daher einer

Einrichtung, welche von Nernst¹ mit Erfolg angewendet wurde. Ein kleines dünnwandiges Becherglas mit etwa 300 cm^3 Fassungsraum, dessen Rand abgesprengt war, stand auf drei Korkschnitten in einem weiten Batterieglass, das mit einem Holzdeckel versehen war. Der Holzdeckel enthielt zwei Ausschnitte; der eine diente dazu, die gewogenen Mengen Superoxyd einzuführen und war für gewöhnlich bedeckt; der andere seitliche hielt ein in Zehntelgrade getheiltes Thermometer, dessen Kugel bis nahe an den Boden des Becherglases reichte.

In das Becherglas wurden ungefähr 200 cm^3 der Mischung von Salzsäure und schwefeliger Säure gegossen. Um die entsprechende Mischung zu erhalten, gingen einige orientirende Versuche voraus, die ergaben, dass die bei gewöhnlicher Temperatur durch Absorption des SO_2 von Wasser hergestellte schwefelige Säure zum glatten Verlauf der Reaction nicht kräftig genug sei. Es wurde daher das Gas, das sich beim Erhitzen von Kupferspänen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelte, zunächst in einem Schlangenrohr, welches von schmelzendem Schnee umgeben war, gekühlt und dann in einen gleichfalls gekühlten Glaskolben mit destillirtem Wasser so lange eingeleitet, bis dieses zu erstarren begann, d. h. bis sich das feste Hydrat ($\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ausschied. Auf diesem Wege erhielt man Säure von 12 bis 13 Gewichtsprocenten. 40 Volumtheile davon wurden dann mit 30 Volumtheilen reiner concentrirter Salzsäure von 38·2 Gewichtsprocenten vermischt. Wenn man nun in diese Mischung das pulverförmige PbO_2 tauchte, so ging der Proceß der Überführung in PbSO_4 allerdings sehr rasch von statten, es wurden aber Nebel von SO_2 ausgestossen, was vermieden werden musste. Dies war dadurch zu erreichen, dass man 150 bis 160 cm^3 der Mischung die auf ungefähr 200 cm^3 ergänzende Menge Wasser zusetzte.

Das Bleisuperoxyd war aus einer Lösung von Bleiacetat und Kalilauge durch Einleiten von Chlor gefällt, dann durch Dekantation ausgewaschen, bis das Waschwasser weder Chlor- noch Bleireaction zeigte. Mit Salpetersäure gekocht gab es kein Blei ab, war somit frei von Oxyd. Es wurde, nachdem es sorg-

¹ Nernst, Theoretische Chemie, S. 468, 1893.

fällig bei einer Temperatur, die 100° nicht überstieg, getrocknet war, feingepulvert in einer Platinschale aufbewahrt, welche in einem Exsiccator stand.

Die Bestimmungen geschahen in der Weise, dass zunächst eine Wägung der Platinschale vorgenommen wurde. Dann entnahm man mittelst eines kleinen Glaslöffels der Schale eine Quantität Superoxyd und brachte dieselbe in ein Körbchen aus feinstmaschigem Platinnetz, dessen Drähte einen Durchmesser von 0.06 mm besaßen. Zur Herstellung des Körbchens wurden an den vier nach aufwärts gebogenen Ecken des quadratischen Netzes Platindrähte eingehackt, welche ober der Mitte dieses vereint um einen stärkeren Platindraht, der zum Theil in ein Glasrohr eingeschmolzen war, geschlungen wurden. Das Glasrohr diente als Stiel, mit der Flüssigkeit in Berührung kam nur Platin. Eine Wägung der Schale nach dem Versuche gab die Menge des verbrauchten PbO_2 an. Nach Ablauf von einer Minute war die Lösung milchig und am Boden des Becherglases begann sich schneeig weisses Sulfat niederzuschlagen. Das Körbchen hatte nunmehr durch weitere drei bis vier Minuten als Rührvorrichtung zu dienen.

Es handelte sich nun darum, die Wasserwerthe der verschiedenen Bestandtheile, an welche Wärme durch den chemischen Vorgang abgegeben worden war, zu ermitteln. Der Wasserwerth des in die Mischung tauchenden Thermometerstückes wurde aus dem Volumen desselben zu 0.62 g , jener des Platinkorbchens aus dem Gewichte des Metalles zu 0.10 g , endlich der des Becherglases bis zu der Höhe, die das Niveau der Flüssigkeit einnahm, aus einer Wägung des Gefäßes, dessen Rand nach Beendigung aller Versuche bis zu dieser Niveaufläche abgesprengt war, zu 6.65 g bestimmt worden. Zur Ermittlung des Wasserwerthes der Mischung in der nach jedem einzelnen Versuche vorhandenen Zusammensetzung bediente man sich des Calorifers von Andrews, dessen Wärmeinhalt zwischen zwei festen Marken wiederholt bestimmt und im Mittel zu 11.20 K gefunden wurde. Die jeweilige Mischung wurde hiezu vorher auf 10° C. abgekühlt, so dass man, da die Erwärmung durch den Calorifer zwischen $6^{\circ}3$ und $6^{\circ}5$ betrug und die Zimmertemperatur bei 18° lag, bei stets steigendem Thermometer

beobachtete. Zur Anbringung der nöthigen Correcturen für den Temperaturgewinn waren die den entsprechenden Zeiten zukommenden Temperaturen zu verzeichnen.

Ganz in gleicher Weise musste verfahren werden, wenn an Stelle des Calorifers die Erwärmung das im Korbchen befindliche pulverförmige PbO_2 besorgte; 3 g der Substanz erhöhten die Temperatur der Mischung um $5^{\circ}5$ C.

Das zu den Messungen verwendete Thermometer wurde in dem Intervalle, innerhalb dessen die Ablesungen geschahen, mit einem Normalthermometer aus Jenenser Glas im Wasserbade verglichen. Darauf ermittelte man die Fundamentalpunkte des letzteren und calibrirte es nach dem Rudberg'schen Verfahren durch Ablösen und Verschieben von Quecksilberfäden in der Länge von 50° , $30^{\circ}3$ und $41^{\circ}6$. Die so erhaltenen Correctionen wurden auf die Angaben des Versuchsthermometers übertragen.

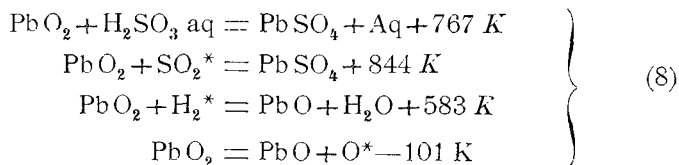
In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der durchgeführten sechs Versuche zusammengestellt; sie befinden sich in genügender Übereinstimmung. Die erste Columne enthält die Menge des umgesetzten Superoxydes in Grammen, die zweite die durch den Process hervorgerufene Temperaturerhöhung der Mischung. In der dritten ist die procentuelle Zusammensetzung von 100 cm^3 Säure, in der vierten die durch den Calorifer erzeugte Steigerung der Temperatur angegeben; in der letzten Columne endlich befinden sich die auf ein Grammmolekül PbO_2 ($238 \cdot 2 \text{ g}$) bezogenen Resultate in rationellen Calorien.

PbO_2	$\tau - t$	Concentration der Säuremischung	$\tau' - t'$	c'
1. 2·5081	4·60	12·2 g HCl 4·3 g SO_2	6·40	773·1
2. 2·2214	4·05	13·1 g HCl 4·5 g SO_2	6·48	759·2
3. 2·8639	5·27	12·2 g HCl 5·1 g SO_2	6·43	771·8
4. 3·0235	5·55	12·2 g HCl 5·1 g SO_2	6·38	767·4
5. 3·0178	5·47	12·2 g HCl 5·1 g SO_2	6·34	771·1
6. 2·9278	5·26	12·2 g HCl 5·1 g SO_2	6·36	761·4

Die grössten Abweichungen von einander liefern die Versuche 1 und 2, sie betragen $1 \cdot 8^0/0$. Als Mittelwerth ergibt sich

$$c' = 767 \cdot 3.$$

Man erhält somit nachstehende thermochemische Daten:



* Gas.

Es darf nicht verschwiegen werden, dass die Resultate in (8) mit einem Fehler behaftet sind. Das im Wasser unlösliche Bleisulfat löst sich nämlich theilweise in Salzsäure von der angewendeten Concentration. In der Zahl 767 ist daher auch die Lösungswärme eines Bruchtheiles des entstandenen PbSO_4 in HCl enthalten.¹

Für die thermochemische Energie des Secundärelementes ergibt sich die Gleichung

$$E_c = \text{Pb O}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq} + \text{Pb} = 2 \text{Pb SO}_4 \text{ Aq} + 870 \text{ K.} \quad (\text{III})$$

Nimmt man die Constante des Faraday'schen Gesetzes zu 96540 Coulomb an, erwägt man ferner, dass der Einheit der elektrischen Energie $0 \cdot 00239 \text{ K}$ entsprechen, so kommen unter Berücksichtigung, dass Blei ein zweiwerthiges Metall ist, $461 \cdot 5 \text{ K}$ auf ein Volt. Die aus den thermochemischen Grössen berechnete elektromotorische Kraft des Elementes folgt daraus zu

$$1 \cdot 885 \text{ Volt.}$$

Wie schon eingangs erwähnt, liegt der vorliegenden Berechnung die Annahme zu Grunde, dass sämmtliche im Electrolyte enthaltene Säure zur Bildung des Salzes verbraucht wird.

In der Untersuchung, welche über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft vom Säuregehalte angestellt wurde,²

¹ Man vergleiche übrigens die Anmerkung auf Seite 288.

² Streintz, Wied. Ann., 46, S. 458, 1892.

zeigte es sich, dass das Element, dessen Säure die geringste von den verwendeten Concentrationen (spec. Gew. 1·055) hatte, die elektromotorische Kraft 1·900 Volt besass.

Mit Rücksicht auf die mannigfaltigen Fehler, welche sich der thermochemischen Rechnung gemäss aus fremdem und eigenem Beobachtungsmaterial ergeben, wird man dieses nahe Zusammentreffen der Werthe für die elektromotorische Kraft zum Theile einem günstigen Zufalle zuzuschreiben haben. Immerhin aber dürfte diese Mittheilung als ein Kriterium dafür anzusehen sein, dass sich die Processe im Secundärelemente in der geschilderten, verhältnissmässig einfachen Weise abspielen.
