

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Theorie des Bleiaccumulators

Dolezalek, Friedrich

Halle a. S., 1901

VIII. Verhalten bei Ladung und Entladung

Kraft, welcher der vorhandenen Säuredichte entspricht. Wird die Zelle jetzt entladen, so beobachtet man einen weiteren schnellen Spannungsabfall bis auf etwa 1,9 Volt; von hierab sinkt die Spannung allmählich auf ca. 1,85 Volt und fällt dann immer schneller bis auf Null herab. Die in Fig. 7 wiedergegebenen Werte beziehen sich auf ca. 20 prozentige Säure und normale Stromdichte von ca. 0,005 Amp. pro qcm. Elektrodenfläche. Bei höherer Stromdichte vergrössert sich der Abstand zwischen Lade- und Entladekurve, auch werden die geraden Teile der Kurven stärker gegen die Abscissenaxe geneigt. Bei Elementen mit dünner ak-

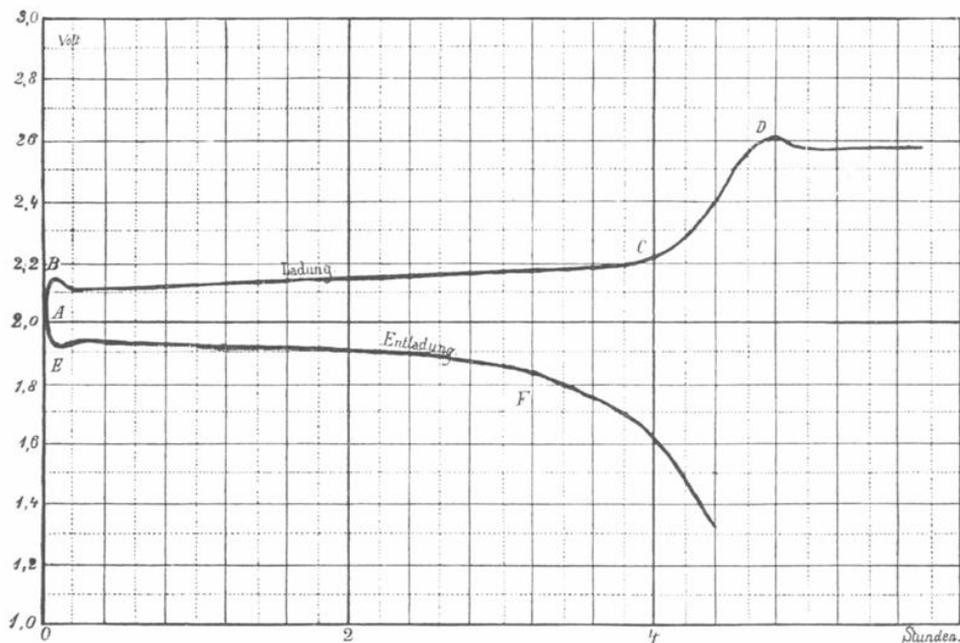


Fig. 7.

tiver Schicht (Planté-Zellen u. dgl.) werden die Biegungen der Kurven schärfer ausgeprägt, bei solchen mit dicken Platten sind sie dagegen mehr abgerundet als in Fig. 7. Der Charakter der Kurven bleibt jedoch unverändert.

Fig. 7 zeigt, dass die Klemmenspannung bei der Ladung um mehrere Zehntel Volt höher ist als bei der Entladung, wodurch der mit der Aufspeicherung im Accumulator stets verbundene Energieverlust von 20 bis 30 Prozent herbeigeführt wird. Naheliegend ist es diesen Unterschied der K -Werte dem Spannungsverlust in der Zelle ($J \cdot W$) zuzuschreiben. Nun beträgt jedoch der innere Widerstand selbst bei den kleinsten gebräuchlichen Zellen im stromlosen Zustand nicht mehr als einige hundertstel Ohm, man müsste daher zur Erklärung des grossen Spannungsverlustes ein Anwachsen des Widerstandes bei Stromdurchgang auf den 20 bis 40fachen

Betrag annehmen. Derartige Widerstandsänderungen würden sich aber bequem mit Telephon und Wechselstrom beobachten lassen. Die Messungen von Häberlein¹⁾, welcher diese Verhältnisse zuerst eingehend untersucht hat, zeigten jedoch, dass eine derartige Widerstandszunahme nicht stattfindet. Der Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung kann daher nur durch eine Veränderung der elektromotorischen Kraft (E), d. h. durch eine Polarisation der Elektroden herbeigeführt werden. Für die Ursache dieser Polarisation sind die verschiedensten Ansichten geäußert worden; Häberlein nahm eine Gaspolarisation an, von anderen Forschern (Gladstone, Hibbert, Schoop) ist ein Mangel an aktiver Masse oder Säure, vermutet worden; neuere Theorien (Darricus, Elbs) suchten dieselbe durch Annahme verschiedener, mit ungleicher Energieänderung verlaufender chemischer Prozesse bei Ladung und Entladung zu erklären. Die Annahme einer Gaspolarisation erscheint unhaltbar, da bei einer Spannung von 2 Volt sich im Accumulator keine Gase zu bilden vermögen, desgleichen ist auch ein Mangel an aktiver Masse ausgeschlossen, da der Spannungsabfall bereits bei Beginn der Entladung auftritt, wo wirksame Masse in grossem Überschuss vorhanden ist. Die Annahme eines mit grösserer Energieänderung verbundenen Ladeprozesses wird in folgendem Kapitel widerlegt werden. Es bleibt mithin als Ursache für den Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung nur das Auftreten von Konzentrationsverschiedenheiten der Säure und teilweise auch der gelösten Salze in der Plattensubstanz übrig. In der That lässt sich auch, wie die folgenden Zeilen lehren werden, das gesamte Verhalten des Accumulators bei Ladung und Entladung durch diese Annahme auf das beste erklären.

Dass starke Konzentrationsänderungen der Säure an den Elektroden auftreten werden, ist sehr begreiflich, da an beiden Polen die wirksame Substanz als poröse, schwammige Masse zugegen ist und daher die bei der Ladung nach Gleichung (1) an beiden Polen frei werdende Schwefelsäure nur langsam nach aussen treten kann, so dass die Konzentration der Säure in der Elektrodensubstanz ansteigen muss. Bekanntlich sieht man ja auch bei der Ladung eines Accumulators Schlieren von dichter Säure an den Elektrodenplatten herabfliessen. Umgekehrt wird bei der Entladung die Konzentration der Säure in der Elektrodenmasse fallen. Da nun durch die in Kapitel IV enthaltenen Messungen und Rechnungen bewiesen ist, dass die elektromotorische Kraft mit der Säurekonzentration stark ansteigt, so wird es begreiflich, dass die Ladespannung um einige Zehntel Volt höher liegt als die Entladespannung. Zur Erklärung des Unterschiedes zwischen Lade- und Entladespannung braucht man übrigens durchaus keine besonders grossen Konzentrationsänderungen anzunehmen.

1) Wied. Ann. 31, p. 393, 1887.

Bei den gebräuchlichen Stromdichten liegt die mittlere elektromotorische Kraft bei der Ladung um etwa 0,08 Volt höher, bei der Entladung um etwa den gleichen Betrag niedriger, als der vorhandenen Säuredichte entspricht; nach Tabelle 5 ist daher die Konzentration der Säure in der Elektrodensubstanz bei der Ladung um ca. 10 Proz. H_2SO_4 höher und bei der Entladung um etwa gleich viel niedriger, als ausserhalb. Die Konzentration der Säure innerhalb der aktiven Masse steigt also bei der normalen Ladung von 20 Proz. auf etwa 30 Proz. an und fällt bei der Entladung auf 10 Proz. herab. Selbstverständlich nimmt bei grösseren Stromdichten die Verarmung bezw. Anreicherung der Elektrodensäure gleichfalls grössere Beträge an, was ein stärkeres Abfallen der Entladespannung und ein vermehrtes Ansteigen der Ladespannung zur Folge hat.

Die Thatsache, dass die im arbeitenden Accumulator auftretende Polarisation vorzüglich durch Konzentrationsänderungen der Säure und nur in geringem Betrage durch einen Mangel bezw. Anreicherung an den übrigen Ionen (PbO_2 , Pb) verursacht wird, kann man durch Messung der Klemmenspannung bei verschiedenen Säuredichten erweisen. Bei verdünnterer Säure wird natürlich die Konzentrationsabnahme bei gleicher Entladestromstärke in verstärkter Masse auftreten und daher eine grössere Polarisation des Accumulators eintreten.

Eine kleine Zelle, welche mit der hohen Stromdichte von 0,01 Amp. pro qcm entladen wurde, ergab z. B. bei einer Säuredichte von 1,18 (25% H_2SO_4) eine elektromotorische Kraft im offenen Zustand von 2,02 Volt und eine mittlere Entladespannung von 1,80 Volt, die Polarisation betrug also ca. 0,22 Volt. Bei einer Säuredichte von 1,06 (9% H_2SO_4) betrug dagegen die elektromotorische Kraft 1,94 Volt, die mittlere Entladespannung 1,66 Volt und daher die Polarisation 0,28 Volt.

Man kann die an den Elektroden auftretenden starken Konzentrationsänderungen durch einen einfachen Vorlesungsversuch sehr gut demonstrieren. In einem aus planparallelen Glasplatten gebildeten flachen Troge¹⁾ von etwa $2 \times 4 \times 6,5$ cm Grösse werden zwei aus grösseren Platten geschnittene Elektrodenstreifen bis zu $\frac{3}{4}$ der Höhe eingehängt. Entwirft man von dieser kleinen Zelle mit Hilfe eines Projektionsapparates ein vergrössertes Bild, so sieht man bei Ladung mit ca. 0,3 Amp. längs der Elektroden und namentlich unterhalb derselben starke Schlieren von konzentrierter Säure herabfliessen. Bei Entladung steigen umgekehrt Schlieren verdünnter Säure längs der Elektroden auf. Auch die unten näher zu erörternde Thatsache, dass die Konzentrationsänderungen an der positiven Platte grösser sind als an der negativen, ist deutlich erkennbar. Wir wollen jetzt den Verlauf der Klemmenspannungskurven im einzelnen näher betrachten und zwar zunächst denjenigen der Ladekurve. (Fig. 7.)

1) Zu beziehen von Leybold's Nachf. Köln.

a) Ladekurve. Wird der Ladestrom eines Accumulators geschlossen, so wird sofort an beiden Elektroden aus dem Bleisulfat Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, die elektromotorische Kraft und Ladespannung steigen daher rapid an (Kurvenstück AB) und zwar solange bis der Konzentrationsunterschied gegen die äussere Säure so gross geworden ist, dass der Säureausgleich mit der Neubildung derselben Schritt zu halten vermag.

Bald nach dem ersten Ansteigen der Spannung fällt dieselbe meist wieder ein wenig. Diese eigentümliche Erscheinung ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass jetzt die dünne zusammenhängende Sulfatschicht, welche sich während der Ruhe auf den Elektroden bildet, durch die Wirkung des Ladestromes zerstört wird, was eine Verminderung des inneren Widerstandes und daher nach Gleichung (48) ein Abfallen von K zur Folge hat. Bei stark sulfatisierten Elektroden kann dieses erste Spannungsmaximum Beträge von mehreren Zehntel Volt annehmen.

Das langsame geradlinige Ansteigen während des grössten Teiles der Ladung (Kurvenstück BC) ist einerseits der Zunahme der Dichte der gesamten Säure und andererseits dem tieferen Eindringen der Stromlinien in die aktive Masse und der damit verbundenen grösseren Schwierigkeit des Säureausgleiches zuzuschreiben.

Gegen Schluss der Ladung beginnt die Spannung plötzlich ausserordentlich schnell auf 2,5—2,7 Volt anzusteigen (Kurvenstück CD) und gleichzeitig tritt an den Elektroden eine starke Gasentwicklung auf. Dieses starke Ansteigen der Spannung um 0,5 Volt kann natürlich nicht durch Konzentrierung der Säure verursacht sein, da in diesem Stadium der Ladung bereits fast alles der Stromwirkung zugängliche Sulfat umgewandelt und an Stelle der Schwefelsäurebildung eine Wasserzersetzung getreten ist.

Die Überspannung von 0,5 Volt dürfte vielmehr folgendermassen zustande kommen.¹⁾ Während der Ladung ist an den Elektroden stets festes Bleisulfat in feiner Verteilung zugegen, die Säure wird daher an Sulfat nahezu gesättigt erhalten. Am Schlusse der Ladung ist jedoch fast alles der Stromwirkung zugängliche feste Sulfat verbraucht und es wird daher das in Lösung befindliche Sulfat schnell herauselektrolysiert werden, wodurch die Konzentration der Bleiionen abnehmen und daher nach Gleichung (13) (Seite 26) die elektromotorische Kraft stark ansteigen muss. Sehr bald ist jedoch die Bleilösung so stark verdünnt, dass die Arbeit zur Abscheidung von Blei (ϵ_p) derjenigen gleich geworden ist, welche zur Bildung von Wasserstoffblasen an einer Bleifläche erforderlich ist. Von diesem Augenblick an wird nicht mehr Blei, sondern Wasserstoff ausgeschieden werden. Analoge Betrachtungen lassen sich auch bezüglich der Superoxydelektrode entwickeln.

1) Nernst und Dolezalek, Zeitschr. f. Elektrochem. 1900.

Dass in der That eine Verminderung der Bleisulfatkonzentration eine Erhöhung der elektromotorischen Kraft von mehreren Zehnteln Volt hervorrufen kann, beweisen Messungen von Streintz¹⁾, wonach die Potentialdifferenz einer oxydierten (und daher mit Sulfat bedeckten) Bleiplatte in Schwefelsäure gegen Zink 0,75 bis 0,77 Volt beträgt, einer blanken Bleiplatte dagegen nur 0,45 Volt. Die Potentialdifferenz gegen PbO_2 ist also bei einer fast sulfatfreien Platte um 0,3 Volt höher, als bei einer mit Sulfat bedeckten.

Wird der überladene Accumulator bei geöffnetem Strom der Ruhe überlassen, so wird aus dem Innern der Platte Bleisulfat, welches auch bei dem geladenen Element stets noch vorhanden ist, nachdiffundieren und dadurch bewirken, dass die elektromotorische Kraft schnell auf den normalen Betrag herabsinkt. Hat man durch lange Überladung alles auf der Elektrode befindliche Sulfat zersetzt, so bildet sich das Sulfat bei Öffnung des Stromes durch freiwillige Entladung von selbst zurück, was sich durch eine starke, kurz dauernde Wasserstoffentwicklung bei Öffnung des Ladestromes zu erkennen giebt. Man kann daher wohl als sicher annehmen, dass die hohe Spannung am Schlusse der Ladung durch das Auftreten einer Bleisulfatkonzentrationskette im Accumulator verursacht ist.

Bald nach dem Anschwellen der Spannung auf den Maximalwert von 2,5 bis 2,7 Volt (je nach der Stromdichte) fällt dieselbe wieder um mehrere hundertstel Volt (bei D in Fig. 7); es rührt dies daher, dass jetzt durch die Gasentwicklung die in den Elektroden noch vorhandene konzentrierte Säure mit der äusseren Säure vermischt wird. Man kann diese Vermischung der Säure durch die Gasblasen sehr schön in dem oben beschriebenen Vorlesungsversuch direkt beobachten.

b) Entladungskurve (vergl. Fig. 7): Nach unserer Reaktionsgleichung (1) wird bei der Entladung die Säure zur Sulfatbildung verbraucht, die Säurekonzentration muss daher in unmittelbarer Nähe der Elektrode sinken und daher auch die Klemmenspannung fallen, (Kurvengstück AE). Bald darauf folgt ein (jedoch nicht immer vorhandenes) abgeflachtes Spannungsminimum (bei E), welches vielleicht durch die Bildung einer übersättigten Bleisulfatlösung herbeigeführt wird; es nimmt nämlich die Löslichkeit des Bleisulfates in 20prozentiger Säure mit der Verdünnung merklich ab, so dass die Entstehung einer kurze Zeit dauernden Übersättigung bei Beginn der Entladung, wo noch wenig festes Bleisulfat vorhanden, sehr wohl möglich ist; mit einer Vergrößerung der Bleisulfatkonzentration ist aber eine Verminderung der elektromotorischen Kraft verbunden (Formel 13 auf Seite 26).

Das weitere allmähliche Abfallen der Klemmenspannung (Kurvengstück EF) im Verlaufe der Entladung ist durch die Abnahme der Säure-

1) Wied. Ann. 41, p. 97. 1890.

dichte im ganzen Accumulator, vor allem aber durch die zunehmende Schwierigkeit des Säuretransportes bei dem tieferen Eindringen der Stromwirkung in die aktive Masse verschuldet. Schliesslich vermag das Nachdringen der Säure mit der Elektrolyse nicht mehr Schritt zu halten, was bewirkt, dass die Klemmenspannung immer schneller sinkt. Der starke Abfall tritt natürlich um so eher ein, je grösser der Säureverbrauch ist, mit je stärkerem Strom der Accumulator entladen wird. Von einem Mangel an aktiver Masse kann bei dem Abfall der Entladespannung noch nicht die Rede sein, da man dem Accumulator mit schwächerem Strom noch längere Zeit Energie entnehmen kann.

Der Fortschritt der chemischen Veränderung der wirksamen Masse während Ladung und Entladung ist für die positive Elektrode von Ayrton, Lamb und Smith analytisch verfolgt worden. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Fig. 1 (Seite 4) wiedergegeben. Dieselben zeigen, dass bei der Ladung das ganze Sulfat zu Superoxyd oxydiert (und auch wohl zu Bleischwamm reduziert) wird, bei der Entladung dagegen selbst in den äusseren Schichten bei der langen Entladungszeit von 15 Stunden nur ca. 60 Proz. der aktiven Masse an der Stromlieferung teilnehmen; erst bei sehr schwachen Strömen wird die Elektrodenmasse gänzlich in Sulfat verwandelt.

Eine sehr interessante Beobachtung haben Gladstone und Tribe bei der Entladung von Planté-Zellen mit starkem Strom wahrgenommen. Die negative Elektrode zeigte sich nach einer derartigen schnellen Entladung mit einem dunklen Überzuge bedeckt, und die Analyse ergab, dass der Bleischwamm nicht nur in Sulfat, sondern teilweise sogar in Superoxyd verwandelt war.

Gladstone und Tribe haben eine Erklärung für diese Erscheinung nicht gegeben, dieselbe ist jedoch im höchsten Grade überraschend, denn die bei der Umwandlung von Superoxyd in Sulfat an der positiven Elektrode frei werdende Energie kann bei den stets vorhandenen Spannungsverlusten unmöglich ausreichen, an der anderen Elektrode umgekehrt aus Sulfat Superoxyd zurückzubilden.

Diese Beobachtung von Gladstone und Tribe erklärt sich jedoch ebenfalls in einfachster Weise durch die an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen.

Bei Planté-Zellen ist fast immer die Kapazität der Superoxydelektrode bedeutend grösser als diejenige der Bleischwammelektrode, bei der Entladung kann daher die Konzentrationsabnahme der Säure an der letzteren erheblich grössere Beträge annehmen als an der ersteren. Am Schlusse der Ladung befindet sich daher in der Zelle eine Superoxydkonzentrationskette von der auf Seite 46 (unten) besprochenen Art, in welcher mit einer Kraft von mehreren Zehnteln Volt (Tabelle 9)

in der konzentrierten Lösung das Superoxyd in Sulfat, in der verdünnten dagegen das Sulfat in Superoxyd verwandelt wird. Bei der schnellen Entladung einer Planté-Zelle, deren positive Elektrode eine geringe, die negative Elektrode dagegen eine grosse Kapazität besitzt, wird man aus analogen Gründen sehr wahrscheinlich eine teilweise Reduktion des Superoxydes bis zu Bleischwamm beobachten können.

IX.

Die Reversibilität.

Das im vorigen Abschnitt wiedergegebene Verhalten bei Ladung und Entladung zeigt deutlich, dass der im arbeitenden Accumulator auftretende Energieverlust, welcher sich durch den Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung zu erkennen giebt, durch das Entstehen von Konzentrationsänderungen des Elektrolyten in der wirksamen Masse bedingt ist. Es bleibt noch zu erweisen, dass dies für den gesamten Energieverlust zutrifft und nicht etwa ein Teil desselben durch einen mit höherer Zersetzungsspannung verlaufenden Ladeprozess herbeige-

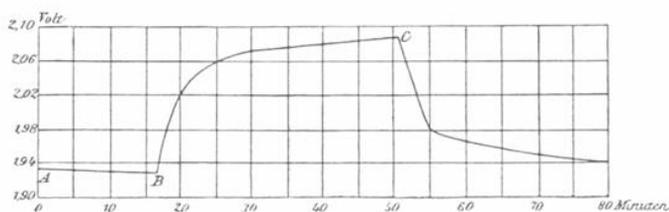


Fig. 8.

führt wird, wie von neueren Theorien mehrfach angenommen wurde. Diese Frage kann man leicht dadurch entscheiden, dass man schnell von Ladung zur Entladung übergeht und die Spannungskurve aufnimmt. Im zweiten Falle müsste sich die Spannung mit dem Stromwechsel sprunghaft ändern, im ersten Falle wird hierzu jedoch eine gewisse Zeit und Strommenge erforderlich sein, da das vorhandene Konzentrationsgefälle sich erst ausgleichen und ein entgegengesetztes sich ausbilden muss. Ein diesbezüglicher, an einem kleinen Accumulator vorgenommener Versuch, ist in Fig. 8 angegeben.

Die Ladungen und Entladungen geschahen im halb entladenen Zustande des Accumulators und wurden mit konstanter (normaler) Stromstärke ausgeführt. Die Zeit ist als Abscisse und die Spannung als Ordinate aufgetragen nach Abzug des durch den inneren Widerstand ver-