

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Theorie des Bleiaccumulators

Dolezalek, Friedrich

Halle a. S., 1901

IX. Die Reversibilität

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-

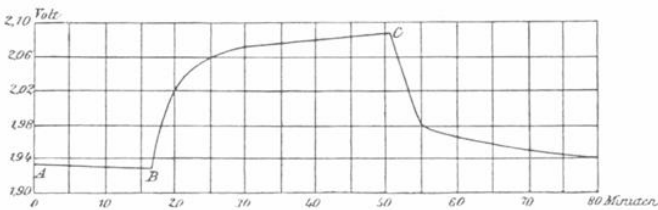


Fig. 8.

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-

ursachen Spannungsverlustes von 0,05 Volt, einem Widerstande von 0,025 Ω entsprechend.¹⁾

AB stellt das mittlere Stück einer normalen Entladungskurve dar. Bei *B* wurde die Stromrichtung im Accumulator durch eine Wippe schnell gewechselt. Wie die Fig. 8 zeigt, stieg die Gegenspannung des Accumulators nicht plötzlich, sondern allmählich nach Durchgang von etwa 10 Amp.-Min. auf den der Ladung zukommenden Wert. Bei *C* wurde die Wippe wieder auf Entladung umgelegt, wodurch die Spannung allmählich nach Durchgang einer etwa gleichen Elektrizitätsmenge wie oben auf den geringeren Entladungsbetrag herabsank. Ausser diesen Kurven spricht für die Annahme einer Konzentrationskraft und gegen einen veränderten elektrolytischen Prozess die bekannte Thatsache, dass der

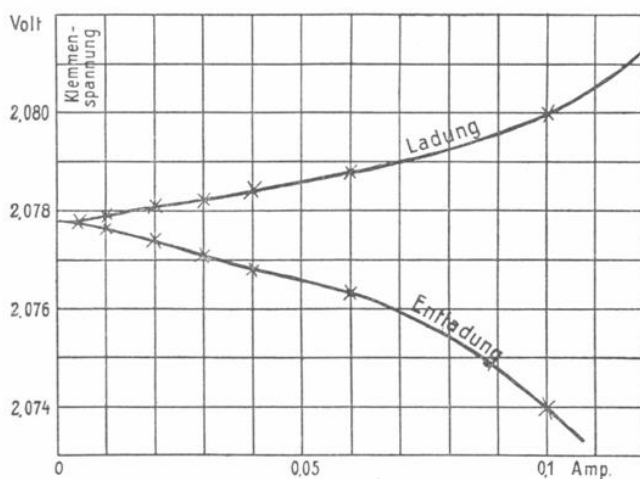


Fig. 9.

Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung mit zunehmender Stromstärke ansteigt und bei abnehmender Stromstärke mit dieser zugleich gegen Null konvergiert. Fig. 9 giebt Messungen wieder, welche dies auf das vortrefflichste bestätigen; und zwar ist als Abscisse die Lade- bzw. Entladestromstärke, als Ordinate die Lade- und Entladespannung aufgetragen. Die Messungen wurden an einem grossen Accumulator von ca. 200 Amp.-Std. Kapazität der Watt-Acc.-Werke (Berlin) ausgeführt, welcher 6 positive und 7 negative Platten von 4 mm Stärke und 28×17 cm Grösse enthielt, die sich in einem Abstand von je 10 mm befanden. Der innere Widerstand berechnet sich aus der Leitfähigkeit

¹⁾ Nach den Messungen von Haagn (Zeitschr. f. Elektrochem. 1897) beträgt der Widerstand eines etwa gleichen und mit gleicher Säure gefüllten Accumulators 0,013 Ω , dieser Beweis ist daher nur für $\frac{9}{10}$ des ganzen Spannungsunterschiedes als streng zu betrachten

der verwandten Säure (25 Proz.) zu 0,00025 Ohm. Die Spannungsverluste durch den inneren Widerstand betragen daher bei obigen Stromstärken ungefähr 0,00003 Volt, sind also ganz verschwindend klein. Wie Fig. 9 zeigt, ist bei einer solchen grossen Zelle der Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung bereits bei einer Stromstärke von 0,1 Amp. (Stromdichte 0,0017 Amp./qdm) auf 0,006 Volt, also auf 0,3 Prozent der gesamten Spannung gesunken. Bei einem Strom von 0,01 Amp. beträgt der Energieverlust nur mehr 0,0002 Volt, der Accumulator ist also bis auf 0,1 Promille reversibel.

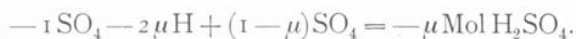
Geht man mit der Stromdichte noch weiter herunter, so ist bald ein Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung gar nicht mehr nachzuweisen. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass der gesamte im arbeitenden Accumulator auftretende Energieverlust¹⁾ nur durch die Entstehung von Konzentrationsänderungen in der wirksamen Masse und nicht durch einen veränderten chemischen Prozess bei der Ladung verursacht ist. Es steht dies Resultat in bester Übereinstimmung mit dem oben geführten thermodynamischen Beweis der vollkommenen Reversibilität des Accumulators bei schwachen Strömen.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, wie sich die durch die Konzentrationspolarisation bedingte Irreversibilität auf die beiden Elektroden verteilt, welche von beiden Elektroden die Hauptschuld an dem Energieverlust trägt. Der auf Seite 61 beschriebene Vorlesungsversuch lehrte bereits, dass hieran beide Elektroden beteiligt sind. Ferner ist von vornherein zu vermuten, dass die Konzentrationsänderungen an der positiven Platte wegen geringerer Porosität der wirksamen Masse grösser sein werden. Es nimmt nämlich 1 g-Mol PbSO_4 (303 g) ein Volumen von 48,7 ccm, 1 g-Mol PbO_2 (239 g) ein Volumen von 26,8 ccm, 1 g-Mol Pb (207 g) dagegen nur ein solches von 18,2 ccm ein. Die Porosität des Bleischwammes ist daher ca. 1,4 mal grösser als des aus gleicher Paste (Sulfat) gebildeten Superoxydes. Ausserdem werden an der Superoxydelektrode die Konzentrationsänderungen noch vergrössert, weil dort nicht nur, wie an der Bleischwammelektrode, Schwefelsäure verbraucht wird, sondern auch Wasser entsteht, wodurch eine stärkere Verdünnung hervorgerufen wird. Bei einer genauen Berechnung hat man auch die durch die elektrolytische Überführung der Säure bewirkten Konzentrationsverschiebungen in Rechnung zu setzen. Die Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse verdankt man Mugdan²⁾, welcher auch zuerst für verdünnte Lösungen die Forderungen der Theorie entwickelt hat. Einem Vortrag von Herrn Prof. Nernst entnehme ich folgende interessante Überführungsberechnung.

1) Von sekundären Verlusten wie Selbstentladung, Gasbildung u. dergl. abgesehen.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. 1899. H. 23, p. 313,

Entnehmen wir einem Accumulator eine Strommenge von $2F$ ($F=96540$ Coulomb), welche dem Verbrauch von 1 g-Mol Pb und PbO_2 entspricht, so werden dem Elektrolyten in der Nähe der Bleischwammplatte zur Sulfatbildung 1 Mol SO_4 entzogen, ausserdem wandern 2μ H-Atome fort und $(1-\mu)$ Mol SO_4 hinzu, wenn wir mit μ die Hittorfsche Überföhrungszahl des Kations (H^+) bezeichnen. Die gesamte Konzentrationsänderung an der Bleischwammelektrode betrögt daher:



An der Superoxydelektrode ergeben sich folgende Konzentrationsänderungen. Zur Bildung des Sulfates wird gleichfalls 1 Mol SO_4 verbraucht, gleichzeitig werden 2 O-Atome des Superoxydes in die Lösung entsandt. Durch Überföhrung wandern 2μ H-Atome hinzu und $(1-\mu)$ Mol SO_4 fort. Die gesamte Änderung betrögt daher:



Die Überföhrungszahl μ der Schwefelsäure besitzt nach den Messungen von Hittorf bei der gebröuchlichen Säurekonzentration von 20 Proz. H_2SO_4 den Wert $0,81$. Für diese Säuredichte belöuft sich daher der Säureverbrauch an der Bleischwammelektrode zu $-0,81$ Mol H_2SO_4 und an der Superoxydelektrode zu 2 Mol $\text{H}_2\text{O} - 1,19$ Mol H_2SO_4 , welche letztere Änderung an Wasser und Säure gleichbedeutend ist mit einer alleinigen Säureänderung von $-1,28$ Mol H_2SO_4 . Obgleich die Überföhrung die Konzentration an der Bleischwammelektrode zu vermindern und an der Superoxydelektrode zu erhöhen strebt, ist dennoch die Konzentrationsabnahme an der letzteren infolge der Wasserbildung erheblich (ca. $1,6$ mal) grösser. Ausserdem bewirkt, wie erwähnt, auch die geringere Porosität des Superoxydes eine stärkere Erschöpfung der Säure an dieser Elektrode.

Nun hatten wir in Kapitel V (Seite 47) für die Änderungen der einzelnen Elektrodenpotentiale (ε_2 und ε_1) infolge Verdünnung der Säure die Gleichung erhalten:

$$\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n} = \left(1,47 + \frac{2,47}{n} \right) \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n},$$

worin n die Anzahl g-Mol Wasser bedeuten, welche in der Säurelösung pro g-Mol H_2SO_4 enthalten sind. Für die gebröuchliche Säuredichte von $1,15$ ist $n=20$, und daher:

$$\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n} = 1,6 \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n},$$

d. h. das Potential der Superoxydelektrode nimmt mit der Verdünnung der Säure $1,6$ mal stärker ab als dasjenige der Bleielektrode.

Die gleiche Konzentrationsänderung bewirkt mithin an der Superoxydelektrode eine 1,6 mal grössere Polarisierung als an der Bleielektrode. Aus allem diesen geht hervor, dass die Reversibilität der Superoxydelektrode erheblich geringer sein wird als diejenige der Bleielektrode. Messungen über die Reversibilität der einzelnen Elektroden sind zuerst von Streintz ausgeführt worden. In einer Tudor-Zelle von ca. 50 Amp.-Std. Kapazität wurden während der Ladung und Entladung mit 6 Amp. die Potentiale der einzelnen Elektroden gegen eine

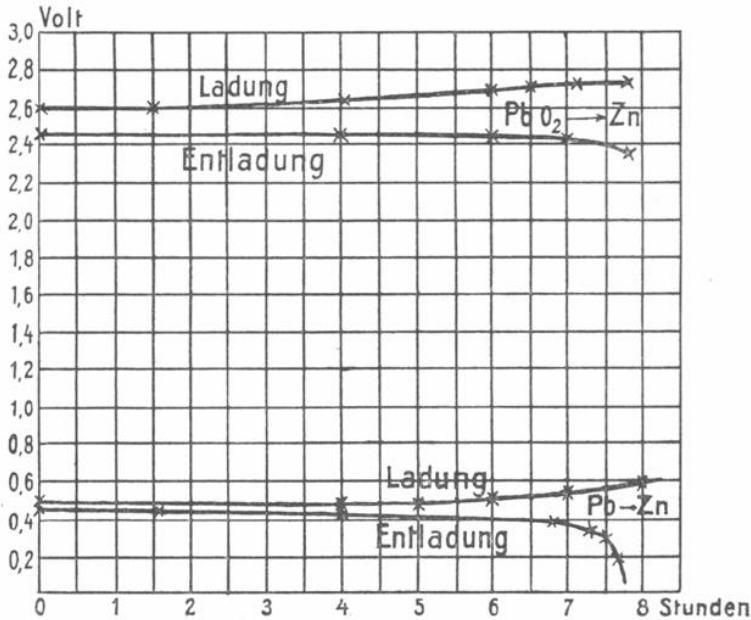


Fig. 10.

in gleicher Säure befindliche Zinkelektrode gemessen; es ergaben sich so die in Fig. 10 wiedergegebenen Werte.

Dieselben zeigen, dass in der That der Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung bei der Superoxydelektrode erheblich grösser ist als bei der Bleischwammelektrode. Genaue quantitative Verhältnisse sind natürlich bei so komplizierten Diffusionsvorgängen nicht zu erwarten.

Kürzlich sind auch von Mugdan¹⁾ die Polarisierungen der einzelnen Elektroden während der Ladung und Entladung untersucht worden. Eine positive und eine negative Gitterplatte, welche beide aus ganz gleich dimensionierten und mit der gleichen Menge Blei gefüllten Gittern gebildet waren, wurden zwischen grösseren Platten geladen und ent-

1) l. c. p. 320.

laden. Während des Stromdurchganges wurde die positive Platte gegen ein stromloses Superoxydplättchen und die negative Elektrode gegen ein stromloses Bleischwammplättchen gemessen. Wie Fig. 11 zeigt, ist auch hier die Polarisation der positiven Elektrode weit grösser als diejenige der negativen Elektrode. Sehr auffallend ist es jedoch, dass der Unterschied der Polarisationen bei der Ladung erheblich grösser ist als bei der Entladung. Vielleicht ist diese Erscheinung dadurch verursacht, dass die Neubildung der an der positiven Elektrode während

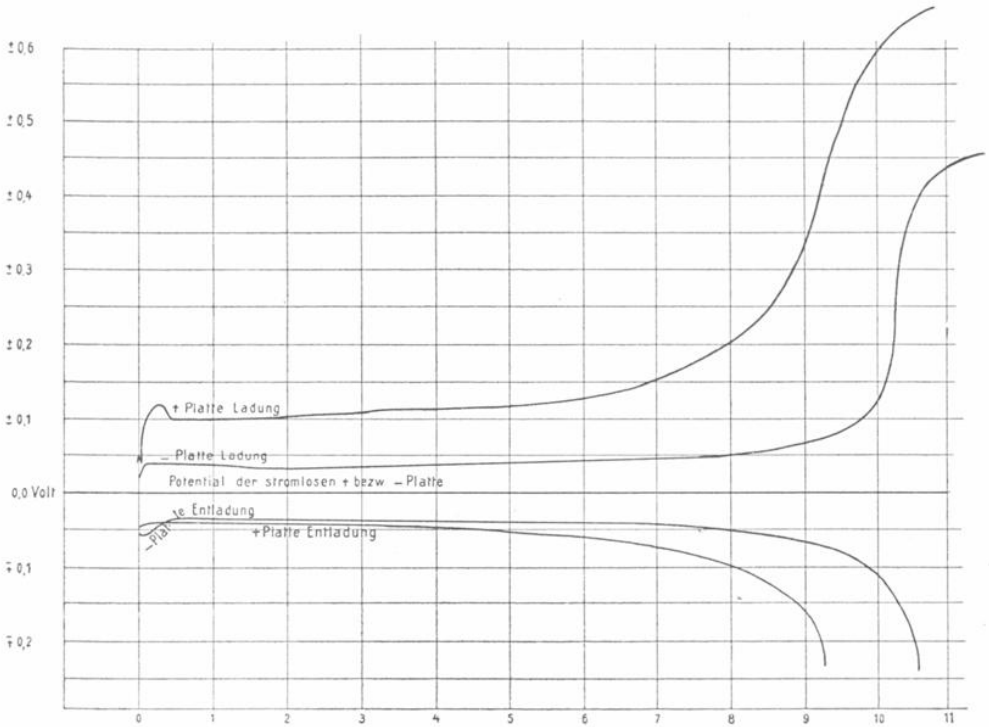


Fig. 11.

der Ladung ausgefallten PbO_2 -Ionen (Seite 23) bei der ausserordentlich geringen Konzentration dieser Ionen (vergleiche Seite 25) nicht mit hinreichender Geschwindigkeit erfolgt, so dass eine merkliche Erschöpfung an diesen Ionen eintritt, womit der Liebenow'schen Theorie entsprechend (Gleichung 13) die Ladespannung ansteigen muss. Eine Entscheidung dieser sowohl theoretisch wie praktisch wichtigen Frage liesse sich wahrscheinlich durch Messung der Polarisation der Superoxydelektrode in Lösungen mit verschiedenem PbO_2 -Ionen-Gehalt herbeiführen.

Den obigen Messungen entsprechend sind von dem im Accumulator auftretenden Energieverlust ca. 60 bis 70 Proz. der Superoxydelektrode

und nur ca. 30 bis 40 Proz. der Bleischwammelektrode zuzuschreiben. Dieses trifft natürlich nur dann zu, wenn positive und negative Elektrode aus denselben Gittern und derselben Paste hergestellt sind und annähernd die gleiche Kapazität besitzen.

In Zellen, welche dünne positive und dicke negative Platten enthalten oder bei denen die Kapazität der positiven Elektrode diejenige der negativen um das Mehrfache übertrifft, kann natürlich die Konzentrationspolarisation am Bleischwamm trotz der oben beschriebenen günstigeren Bedingungen dennoch grösser werden als am Superoxyd. Bei den in der Technik gebräuchlichen Formen dürften jedoch die obigen Verhältnisse annähernd zutreffen.

X.

Vorgänge in der offenen Zelle.

a) Erholung. Entlädt man eine Zelle bis die Klemmenspannung abgefallen ist und unterbricht den Stromkreis, so beobachtet man an einem angeschalteten Voltmeter, dass die elektromotorische Kraft anfangs schnell, später langsamer im Verlauf von einigen Minuten wieder auf den Wert ansteigt, welcher der vorhandenen Säuredichte entspricht. Man hat diese Erscheinung mit „Erholung des Accumulators“ bezeichnet, sie ähnelt vollkommen der Rückstandsbildung, welche man bei schneller Entladung von Kondensatoren wahrnimmt.

Wie aus den Darlegungen des vorigen Kapitels hervorgeht, rührt das Abfallen der elektromotorischen Kraft daher, dass der Elektrolyt im Innern der aktiven Masse an Säure verarmt; nach Unterbrechung des Stromes diffundiert bald von aussen Säure nach und bewirkt die Erscheinung der Erholung. Dass es sich hier lediglich um einen Diffusionsvorgang handelt beweist die Thatsache, dass sich der Verlauf der Erholung mit guter Annäherung aus dem Fick'schen Diffusionsgesetz¹⁾ berechnen lässt. Der Konzentrationszuwachs dc , welchen die Säure während des Zeiteilchens dt erfährt, kann annähernd proportional der Differenz der Konzentration der Säure aussen (c_a) und der Säure innerhalb der Poren (c_i), sowie dem Porenquerschnitt q und umgekehrt proportional der Porenlänge l gesetzt werden. Es ist also:

$$dc = \text{konst.} \cdot \frac{(c_a - c_i)}{l} q dt.$$

1) Dasselbe besitzt für Elektrolyte bekanntlich nur annähernde Gültigkeit.