

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Theorie des Bleiaccumulators

Dolezalek, Friedrich

Halle a. S., 1901

XIV. Vorgänge in der Zelle während der Formation

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass die Eigenschaft des Bleischwammes und des Bleisuperoxydes, gut metallisch zu leiten, es ist, welche die Ausbreitung der Stromlinien auf eine sehr grosse Oberfläche ermöglicht und daher gestattet den Accumulator mit hohen Stromstärken zu beanspruchen. In der That vertragen von den galvanischen Elementen, welche mit festen, schwer löslichen Depolarisatoren arbeiten, nur diejenigen eine starke Stromentnahme, bei welchen diese Depolarisatoren metallisch leitende Körper sind. Das mit leitendem Kupferoxyd bzw. Mangansuperoxyd konstruierte Cupron- und Leclanché-Element kann daher mit einer weit höheren Stromdichte beansprucht werden, ohne sich zu polarisieren, als die mit nichtleitenden Quecksilbersalzen aufgebauten Elemente (Clark-Calomelement), obgleich Mercurosulfat und Mercurchlorid wohl beträchtlich löslicher sind als Mangansuperoxyd und Kupferoxyd. Bei der Konstruktion eines jeden, technisch brauchbaren Elementes, welches feste, schwer lösliche aktive Stoffe enthält, ist daher für metallische Leitfähigkeit der letzteren notwendig zu sorgen.

XIV.

Vorgänge in der Zelle während der Formation.

Das in Kapitel VIII geschilderte Verhalten des Accumulators während Ladung und Entladung bezog sich auf den gebrauchsfertigen Zustand desselben, es bleiben daher noch die Vorgänge in der Zelle während der Formierung zu behandeln. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen der sogenannten Planté-Formation, bei welcher die wirksame Masse aus dem Bleiträger selbst gebildet wird, und der Formation von nach Faure hergestellter Zellen, bei welcher Bleischwamm und Superoxyd aus auf den Bleiträger aufgetragenen Bleiverbindungen erzeugt werden. Wir wollen zunächst die letztere Formierungsart betrachten.

a) Formation von Faure-Accumulatoren: Faure-Platten werden bekanntlich hergestellt, indem Bleioxyd mit verdünnter Schwefelsäure (auch wohl mittels Lösungen von saurem Natriumsulfat oder Bittersalz) zu einem Brei angerührt und dann auf gitterförmige oder gerippte Bleiplatten aufgetragen wird. Im Verlauf von einigen Stunden vereinigt sich die Schwefelsäure mit dem Bleioxyd zu basischem Sulfat, wodurch die Masse erhärtet (abbindet). Die hart gewordene Paste besteht also aus einem Gemisch von basischem Bleisulfat, neutralem Bleisulfat und unzersetztem Bleioxyd.

Wurde an Stelle von Bleiglätte Mennige oder ein Gemisch der beiden Oxyde verwandt, so enthält die Paste ausserdem noch Bleisuperoxyd, welches sich nach der Gleichung:



bildet. Bei Anwendung von Glycerinschwefelsäure befindet sich in der Paste auch Bleiglycerat.

Zum Zwecke der Umwandlung des Bleisulfates in Superoxyd und Bleischwamm werden die Platten in verdünnter Säure oder Lösungen von saurem Natriumsulfat, Bittersalz u. dergl. der Stromwirkung unterworfen.

Wir wollen jetzt die günstigsten Bedingungen für diese Umwandlung zu ermitteln suchen und zwar zunächst für die Bleischwammelektrode. Hier handelt es sich darum, aus der Bleisulfatlösung, welche die Paste liefert, die Bleiionen zur Abscheidung zu bringen. Die Erfahrung lehrt nun, dass man bei der elektrolytischen Reduktion mit stärkeren Strömen eine grosse Menge freien Wasserstoffes enthält. Es wird also ein Teil des Stromes nutzlos zur Wasserelektrolyse verwandt.

Diese Thatsache erklärt sich auf folgende Weise. Bei Beginn der Elektrolyse befindet sich in unmittelbarer Nähe des leitenden Bleikernes, wo die Elektrolyse stattfindet, eine gesättigte Bleisulfatlösung. Infolge der grossen Überspannung, welche die Wasserstoffentwicklung am Blei erleidet (vergl. S. 9), wird daher zunächst kein Wasserstoff, sondern nur Blei abgeschieden.

Die Spannung, welche an der Elektrode herrscht, ist im Sinne der osmotischen Theorie gegeben durch den Ausdruck (Seite 26):

$$\varepsilon_p = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p}{[\text{Pb}^{++}]}$$

worin C_p die Lösungstension des Bleischwammes für Bleiionen und $[\text{Pb}^{++}]$ die Konzentration der Bleiionen in der Sulfatlösung darstellt. Elektrolysieren wir mit stärkeren Strömen, so werden die Bleiionen in der Nähe des Leiters schneller heraus elektrolysiert, als sie durch Diffusion aus der Sulfatmasse ersetzt werden, da das grobkörnige Sulfat der Paste sich nur langsam nachlöst. Die Folge hiervon ist, dass die Konzentration der Bleiionen sinkt und daher nach obiger Gleichung die Spannung ε_p ansteigt. Dieses Ansteigen der Kathodenspannung wird solange dauern, bis ε_p die Grösse erreicht hat, welche zur Abscheidung von Wasserstoff an einer Bleifläche erforderlich ist.¹⁾ Von diesem Augenblick an werden

1) Nach Seite 75 beträgt diese Spannung gegen eine Wasserstoffelektrode gemessen 0,64 Volt.

neben Bleiionen auch Wasserstoffionen abgeschieden werden und es gilt neben obiger Gleichung auch:

$$\epsilon'_p = RT \ln \frac{C_H}{[\text{H}^+]},$$

worin C_H die Lösungstension des Wasserstoffes an einer Bleifläche¹⁾, an welcher Wasserstoff entwickelt wird, und $[\text{H}^+]$ die Konzentration der Wasserstoffionen im Elektrolyten darstellt.

Im Falle, dass gleichzeitig Blei und Wasserstoff abgeschieden werden, ist natürlich $\epsilon_p = \epsilon'_p$. Wollen wir bewirken, dass neben Blei möglichst wenig Wasserstoff zur Abcheidung gelangt, so müssen wir dafür sorgen, dass ϵ'_p grösser als ϵ_p d. h. wir müssen den Wert von $[\text{H}^+]$ möglichst klein und den Wert von $[\text{Pb}^{++}]$ möglichst gross zu machen suchen. Die erste Bedingung können wir leicht erfüllen, indem wir an Stelle von verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt die Lösung eines neutralen Sulfates anwenden, welche nur wenig H^+ -Ionen enthält. In der That hat ja auch die Erfahrung längst gelehrt, dass die Formation in neutraler Lösung schneller vor sich geht als in verdünnter Säure. Als Elektrolyt eignen sich Lösungen von Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat u. dgl. Die Anwendung der Alkalisulfate ist jedoch weniger zweckmässig, da sich bei der Elektrolyse an der Kathode freies Alkali bildet, welches das Sulfat in Hydroxyd verwandelt, das letzere teilweise löst und so die Paste lockert. Zweckmässiger ist die Verwendung von Lösungen aus Magnesiumsulfat (Bittersalz) oder Aluminiumsulfat, bei deren Elektrolyse an der Kathode gallertartiges Hydroxyd entsteht, welches vollkommen unschädlich ist und durch die bei der Formation frei werdende Säure von selbst wieder fortgelöst wird. Die Theorie ergibt also unmittelbar als günstigsten Elektrolyt Lösungen, welche von der Praxis längst als zweckmässig erkannt sind.

Die zweite Möglichkeit, die Formation zu beschleunigen, indem man die Konzentration der Pb^{++} -Ionen steigert, lässt sich bei Gegenwart von Sulfaten (SO_4^- -Ionen) nicht verwirklichen. Man kann nur der Verarmung an Pb^{++} -Ionen durch die Elektrolyse entgegenwirken, indem man die Löslichkeit des Bleisulfates steigert. Dies kann leicht durch Zusatz eines Ions geschehen, welches mit den Bleiionen ein schwach dissociertes Salz bildet.

Ein derartiges Ion ist z. B. das Ion der Essigsäure (CH_3COO^-). Fügt man Natriumacetat zu einer Bleisulfatlösung, so addieren die Acetionen

1) Diese ist infolge der Verzögerung der Wasserstoffentwicklung an einer Bleifläche (Überspannung Seite 9) erheblich grösser als an einer Platinfläche.

solange Pb^{++} -Ionen, bis das gebildete undissocierte Bleiacetat sich im Dissociationsgleichgewicht mit den vorhandenen Bleiionen befindet.

Es wird hierdurch die Lösung zwar nicht an Bleiionen, aber an Bleisalz beträchtlich angereichert und das vorhandene Bleiacetat bildet gleichsam ein Reservoir für Bleiionen, indem es dieselben durch Dissociation abspaltet, sobald die Konzentration der letzteren durch die Elektrolyse vermindert wird. Der Versuch lehrt auch, dass die Formation durch Zusatz von Natriumacetat sehr beschleunigt wird. Ähnlich wie Acetionen wirken alle Ionen schwacher Säuren, welche ein lösliches Bleisalz bilden. Leider steht der praktischen Ausnutzung dieses Kunstgriffes die Schwierigkeit entgegen, dass die letzten Spuren des Zusatzes nur schwer aus der fertigen Platte zu entfernen sind und bei nicht vollständiger Entfernung leicht Anlass zu Bleiwucherungen und anderen Störungen geben.

Wir wenden uns jetzt der Formation der positiven Elektrode zu. Hier handelt es sich darum, die Bedingungen für die Abscheidung der Superoxydionen möglichst günstig zu wählen, um die gleichzeitige Abscheidung von Sauerstoff zu beschränken. Am wirksamsten ist es hier, die äusserst geringe Konzentration der PbO_2 -Ionen so viel wie irgend möglich zu steigern. Nun ist nach Gleichung 11 (Seite 24) die Konzentration der Superoxydionen durch diejenige der Bleiionen und Wasserstoffionen gegeben durch

$$\left[\text{PbO}_2^- \right] = \text{konst.} \frac{\left[\text{Pb}^{++} \right]}{\left[\text{H}^+ \right]^4}$$

Um den Wert von $\left[\text{PbO}_2^- \right]$ gross zu machen, müssen wir auch in diesem Fall den Säuretiter klein wählen, d. h. eine neutrale Lösung von Magnesiumsulfat oder Aluminiumsulfat anwenden. Der Einfluss des Säuretitors ist hier bedeutend grösser als bei der Abscheidung von Bleischwamm, da die Konzentration der Superoxydionen umgekehrt proportional der vierten Potenz der H^+ -Ionen ansteigt.

Selbstverständlich hat die Anwendung neutraler Lösungen zur Formation von Faure-Platten nur dann Zweck, wenn man die während der Formation sich bildende freie Säure dauernd neutralisiert, was am einfachsten durch aufgeschwemmtes Magnesium bzw. Aluminiumhydroxyd zu erreichen ist.

Von grösserer Bedeutung als die rationelle Stromausnutzung sind für die Praxis die Struktur und sonstigen Eigenschaften des gebildeten Bleischwammes, doch können hierüber zur Zeit nur mühsame Versuche Aufschluss geben, da es an theoretischen Gesichtspunkten noch vollständig mangelt.

b) Planté-Formation. Wir wenden uns jetzt den Vorgängen zu, welche an den Elektroden während der Formierung nach Planté stattfinden. Diese Formierungsart besteht bekanntlich darin, dass die Oberfläche blanker Bleiplatten durch die Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure einerseits in Superoxyd und andererseits in schwammförmiges Blei verwandelt wird. Planté selbst hat folgende Vorschrift für sein Formierungsverfahren gegeben: „Man lässt am ersten Tage sechs- bis achtmal den Strom von zwei Bunsen in abwechselndem Sinne durch die Spirale gehen, zugleich lasse man die Zeitdauer der Ladung wachsen von einer Viertelstunde bis zu einer Stunde. Nach jeder einzelnen Ladung entlade man das Element. Zum Schlusse lasse man das Element, jedoch in einem bestimmten Sinne geladen, stehen bis zum nächsten Tage. An diesem fahre man fort mit der Operation, dabei stets die Dauer der Ladung und die Dauer des Stehenlassens vergrößernd.“ Ist das Element durch eine solche fortgesetzte Behandlung bis zum Maximum der Leistungsfähigkeit gekommen, so soll dasselbe nun nicht mehr in verschiedenen Richtungen von dem ladenden Strome durchlaufen werden, sondern es ist stets in einer Richtung zu laden resp. zu entladen. Dann gelten folgende Vorschriften. „Es zeigt sich bei der Ladung zunächst keine Gasentwicklung; tritt diese ein, so ist das ein Zeichen, dass die Ladung beendet ist.“

Die Notwendigkeit des häufigen Wechsels in der Stromrichtung ist ohne weiteres verständlich, da das Blei nur dann angegriffen und aufgelockert werden kann, wenn es als Anode der Stromwirkung ausgesetzt wird; es muss daher die Stromrichtung, falls beide Elektroden zu formieren sind, ab und zu gewechselt werden. Auf den ersten Blick unverständlich erscheint dagegen die Vorschrift über das Stehenlassen der Zelle im geladenen Zustand.

Diese räthselhafte Wirkung der Ruhe ist jedoch durch die Untersuchungen von Gladstone und Tribe aufgeklärt worden, durch welche erwiesen wurde, dass während der Ruhe der Zelle das Superoxyd, namentlich wenn es nur eine dünne Schicht bildet, auf die Bleiunterlage einwirkt, indem es mit dieser kleine, kurz geschlossene Lokalelemente bildet, wodurch sowohl Bleikern wie Superoxyd in Sulfat übergehen (Gleichung 1). Ein auf die Ruhe folgender Ladestrom findet daher eine grössere Sulfatmenge vor und kann daher mehr Superoxyd bilden, als bei der vorhergehenden Ladung möglich war. Ähnlich günstig wirkt die Entladung auf den Angriff des Stromes ein, indem hierdurch der Bleikern von dem schützenden Superoxydüberzuge befreit und der Stromwirkung frische Bleiflächen dargeboten werden. Offenbar ist es nur deshalb nicht möglich eine Bleiplatte durch eine einmalige Elektrolyse hinreichend aufzuschliessen, weil das Blei sich sogleich mit einem schützenden Überzuge von metallisch leitendem Superoxyd bedeckt, wodurch der weitere Angriff des Stromes gehemmt wird.

Der einzige Weg, die Formation mit einem geringeren Aufwand von elektrischer Energie und Zeit auszuführen, besteht mithin darin, nach Mitteln zu suchen, welche die Abscheidung der Superoxydionen verhindern. Dieses Ziel kann auf zweierlei Weise erreicht werden; entweder legt man an die Zelle eine so geringe Spannung, welche nicht ausreicht aus dem Elektrolyten die Superoxydionen zu fällen, oder man fügt zu der Säure Elektrolyte (Salze oder Säuren) hinzu, deren Anion leichter (bei einer geringeren Spannung) sich abscheiden lässt als das Superoxydion.

Der erste Weg ist leicht zu verwirklichen, indem man bei der Formation darauf achtet, dass die Spannung den Wert von 2 Volt (d. h. den Wert der elektromotorischen Kraft des Accumulators bei der betreffenden Säuredichte) nicht übersteigt.¹⁾ Am einfachsten und sichersten erfüllt man diese Bedingung, wenn man die zu formierende Bleiplatte mit einer geladenen positiven Accumulatorelektrode kurz geschlossen in verdünnte Schwefelsäure einhängt.

Die bei der Umwandlung des Superoxydes in Sulfat an der Accumulatorelektrode frei werdende Energie reicht bei den stets vorhandenen Spannungsverlusten gerade nicht mehr aus, an der Bleiplatte aus Sulfat Superoxyd zurückzubilden, das Blei wird daher nur in Sulfat verwandelt, welches letztere, da es kein metallischer Leiter ist, keinen Schutz für den Bleikern zu bilden vermag; die Formierung erfolgt jedoch bei dieser Anordnung mit der höchsten zulässigen Spannung und Stromstärke.

Sorgt man durch Erwärmung des Elektrolyten auf 40 bis 60° C. dafür, dass die Säure möglichst schnell durch die Sulfatschicht nachdiffundieren kann, so gelingt es, eine der durch die Zelle gegangenen Strommenge entsprechende Sulfatschicht zu bilden, welche sich durch einmalige Ladung mit erhöhter Spannung in Superoxyd oder Bleischwamm verwandeln lässt.

Die Formierung erfolgt in diesem Fall, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, genau dem Faraday'schen Gesetz entsprechend und ist daher ausserordentlich rationell; ausserdem hat sie gegenüber den unten zu besprechenden Methoden den Vorteil, dass die Platten durch keinerlei schädliche Stoffe verunreinigt werden. Man kann auf diese Weise Bleiblech von 0,3 mm Stärke in 36 Stunden vollkommen durchformieren.

Der zweite Weg, eine beschleunigte Formation zu erzielen, beruht, wie erwähnt, darauf, dass man der Säure Anionen zufügt, welche bei einer geringeren Spannung abgeschieden werden als das Superoxydion und daher die Fällung des letzteren verhindern.

Auf diesem allgemeinen Prinzip beruhen sämtliche bekannten Methoden der beschleunigten Planté-Formation, welche durch Zusätze zur Formiersäure wirken. Derartige Anionen liefern natürlich alle Stoffe,

1) D. R. P. Nr. 9166 von Ch. Pollak, Frankfurt.

welche Bleisuperoxyd zu reduzieren vermögen, wie Essigsäure und Acetate, Weinsäure und Tartrate, Oxalsäure, Schwefligsäure und deren Salze u. dgl.

Leicht abscheidbare Anionen liefern z. B. alle Chloride, Nitrate, Chlorate, Perchlorate bzw. deren Säuren.

Alle diese Stoffe, deren Zahl sich natürlich noch erheblich vermehren lässt, bewirken, dass die Abscheidung von Superoxyd verhindert und nur Bleisulfat gebildet wird, welches, wie erwähnt, den Fortschritt der Formation nicht zu hemmen vermag.

In der That lässt sich auch durch die genannten Stoffe, mit mehr oder minder gutem Erfolg, eine erhebliche Beschleunigung der Formation erzielen. Leider krankten diese Verfahren an dem Übelstand, dass die letzten Spuren des Formiersalzes nur sehr schwierig aus den fertigen Platten zu entfernen sind und geringe Mengen zurückbleibenden Salzes die Lebensdauer der Platten ganz erheblich herabdrücken.

Am unschädlichsten oder vielleicht ganz ohne nachteilige Folgen scheint die Anwendung von Überchlorsäure¹⁾ und von Schwefligersäure zu sein.

XV.

Messungsmethoden.²⁾

Die beste Prüfung theoretischer Schlussfolgerungen besteht in deren zahlenmässigem Vergleich mit exakten Messungen. Es ist daher auch bei den vorstehenden Untersuchungen besonderer Wert auf die Bestätigung durch Messungsergebnisse gelegt und sind dieselben ausführlich angegeben worden. Um den theoretischen Zusammenhang nicht zu stören, ist jedoch bisher von einer Behandlung der Messungsmethoden selbst Abstand genommen; bei der Wichtigkeit, welche dieselben für wissenschaftliche Untersuchungen an Accumulatoren besitzen, sollen dieselben jedoch nachträglich im Zusammenhang erörtert werden.

Zur eingehenden Prüfung eines Sammlers sind Bestimmungen der elektromotorischen Kraft und Klemmenspannung, der Kapazität und des Nutzeffektes, sowie Messungen des inneren Widerstandes vorzunehmen und zwar sowohl an dem ganzen Sammler, als auch an den einzelnen Elektroden desselben und unter den verschiedensten Bedingungen der Strombeanspruchung, Temperatur, Konzentration des Elektrolyten u. dgl.

a) Messung von elektromotorischer Kraft und Klemmenspannung. Die Messung der elektromotorischen Kraft und Klemmen-

¹⁾ D. R. P. Nr. 90446 von L. Lucas in Hagen.

²⁾ Betreffs der Einzelheiten der Ausführungen elektrischer Messungen verweise ich auf das klassische Werk: Leitfaden der praktischen Physik von F. Kohlrausch.