ÜBER DIE GASPOLARISATION IM BLEIAKKUMULATOR.

Von Dr. *Strasser* und Dr. *Gahl*.

(Aus dem Laboratorium der Akkumulatorenfabrik A. G. Hagen, W.)

Unter diesem Titel ist in Nr. 45 des VI. Jahrganges dieser Zeitschrift eine Arbeit von Nernst und Dolezalek erschienen, welche das Verdienst hat, zuerst den Einfluss der zur Gasentwicklung im Blei-Akkumulator notwendigen Ueberspannung (über den Begriff der Ueberspannung vergl. die Arbeit von Caspari, Zeitschrift für phys. Chemie 1899, XXX, S. 89) festgestellt und klargelegt zu haben. Die vorliegende Untersuchung wurde angestellt, um aufzuklären, in welcher Weise die Ueberspannung bei der Wasserstoffentwicklung abhängt von dem Material und der Beschaffenheit der negativen Platte des Bleiakкумуляtors. Es ist nämlich eine Erfahrungsthat, dass bei gleichen Ladestromstärken die Ladespannung gleicher Typen von Akkumulatoren keineswegs unabhängig davon ist, ob die negativen Gitter aus Hart- oder Weichblei bestehen. Herr Liebenow sprach in einer privaten Diskussion die Vermutung aus, dass diese Erscheinung bedingt sein könnte durch eine Verschiedenheit der zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen Ueberspannung, was sich durchaus bestätigt hat. Zur Feststellung dieser That, Sache wurden die im folgenden beschriebenen Experimente angestellt, und zwar, da dies für die Praxis des Akkumulators nur in Betracht kommt, mit Bleiantimonlegierungen in kompaktem und schwammigem Zustande.

Es wurde folgende Versuchsanordnung gewählt:

Einer grossen Superoxydplatte wurden in Schwefelsäure der in den Akkumulatoren gebräuchlichen Dichte von 1,18 die zu vergleichenden Elektroden in Form möglichst gleichartiger Stäbchen von 10 bis 30 qcm Oberfläche gegenübergestellt. Geringe Unterschiede in der Grösse der Elektroden erwiesen sich als einflusslos. Waren die kleinen Elektroden miteinander parallel geschaltet, so entwickelte sich bei Durchgang von Ladestrom an derjenigen Elektrode die grössere Menge Wasserstoff, die die geringere Ueberspannung erforderte. Schaltete man hinter die Stäbchenelektroden noch je ein einohmiges Ampèremeter, so konnte man direkt

ablesen, durch welche Elektrode der grössere Teil des Stromes ging, also auch, da die Elektroden nur in vollkommen geladenem Zustande untersucht wurden, an welcher Elektrode sich leichter Wasserstoff abschied. Einen zahlenmässigen Vergleich konnte man dann in der Weise bekommen, dass man in den Zweig der grösseren Stromstärke soviel Widerstand einschaltete, dass die beiden Zweigströme gleiche Intensität bekamen. Bei gleichem Flüssigkeitswiderstand in dem Untersuchungsgefäss stellte der Spannungsabfall in dem der einen Elektrode vorgeschalteten Widerstand, der leicht durch ein Voltmeter gemessen werden konnte, die gesuchte Ueberspannung dar, also die Spannung, die für die eine Elektrode mehr aufgewendet werden musste als für die andere, um gleiche Stromstärke, also auch gleich starke Wasserstoffentwicklung in beiden Zweigen zu erhalten.

Es wurden zunächst Blei-Antimonlegierungen mit metallischer blanker Oberfläche untersucht. Es ergab sich, dass sich Wasserstoff am leichtesten an reinem Antimon abscheidet, am schwersten an reinem Blei. Die Blei-Antimonlegierungen nehmen eine mittlere Stelle ein. Für diese Spannungsdifferenzen wurden folgende Werte gefunden:

Reines Blei	0,00,
Blei mit 5 Proz. Antimon	0,10,
„ „ 24 „ „	0,30,
reines Antimon	0,31.

Die Werte der Spannungsdifferenzen sind von der angewendeten Stromdichte fast unabhängig. Die angegebenen Werte wurden beobachtet bei einer Stromdichte von etwa 0,03 bis 1 A. pro Quadratdecimeter. Dagegen spielt die Beschaffenheit der Oberfläche eine sehr grosse Rolle. Den Werten ist also keine zu allgemeine Bedeutung beizulegen.

Um zu zeigen, dass diese Spannungsunterschiede nicht durch das verschiedene elektromotorische Verhalten der Stoffe begründet sind, wurde der Einfluss festgestellt, welchen ein Zusatz von Antimon zur negativen Elektrode auf die Ruhespannung des Akkumulators hat. Es ergaben

sich folgende Werte (mittels Kompensation gemessen):

Weichblei	2,10,
5 Proz. Antimon	2,10,
24 „ „	2,08,
reines Antimon	1,58.

Es erweist sich also, dass auf die Ruhespannung des Akkumulators Antimonzusatz zur negativen Platte selbst in grossen Quantitäten fast ohne Einfluss ist. Die Wirkung des Antimons besteht demnach nur darin, dass es die Wasserstoffbildung erleichtert. In der That beobachtet man, dass sich bei gleicher Strom-

Antimon wurde dadurch auch schwammförmig niedergeschlagen.

Es wurden hier nicht Spannungsdifferenzen, sondern die totale Ladespannung des Akkumulators beobachtet, dessen Positive eine grosse geladene Superoxydplatte, dessen Negative die zu untersuchende kleine Elektrode war. Es wurde mit einem einohmigen Ampèremeter die Stromstärke und mit einem Voltmeter der Spannungsabfall im Element plus Ampèremeter bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 9 graphisch dargestellt. Es zeigte sich, dass sich Wasserstoff am leichtesten an einer antimonhaltigen Bleischwammelektrode ausscheidet, bei

Fig. 9.

stärke an den Antimonlegierungen kleinere Wasserstoffbläschen bilden, als bei reinem Blei.

Es war ferner zu untersuchen, wie sich reiner und antimonhaltiger Bleischwamm in Bezug auf Wasserstoffabscheidung verhalten.

Die zu untersuchende Bleischwammelektrode wurde in der Weise hergestellt, dass ein Bleidraht mit einem Gemisch von Glätte, Glycerin und Wasser überzogen und dann durch den Strom in Schwefelsäure reduziert wurde. Der antimonhaltige Bleischwamm wurde dann aus einer solchen Elektrode dadurch erhalten, dass man ihr ein Antimonstäbchen als Anode gegenüberstellte und Strom durchschickte. Das

einer um 0,1 Volt höheren Spannung am reinen Bleischwamm und bei noch erheblich höherer Spannung am metallischen Blei. Das hat die praktische Folge, dass sich Wasserstoff bei einer formierten negativen Platte immer am Bleischwamm und nicht am Gitter oder Rahmen abscheiden muss, da an der Masse die geringere Gegenspannung zu überwinden ist.

Zu beachten ist, dass namentlich bei schwachen Strömen die Spannung, bei der sich Wasserstoff entwickelt, zuerst kleinere Werte zeigt, als in der graphischen Darstellung angegeben ist. Erst allmählich stellt sich

der richtige konstante Wert der Spannung ein. Für dies Verhalten lässt sich einerseits als Grund angeben, dass der Wasserstoff die Poren des Bleischwammes vollkommen ausgefüllt haben muss, bevor er seine Gegenspannung voll äussern kann, und andererseits, dass noch so viel Blei heraus elektrolysiert werden muss, dass sich die Bleisulfatkonzentrationskette¹⁾ konstant einstellt.

Ausser mit dem durch Reduktion von Glätte dargestellten Bleischwamm wurde noch ein Versuch angestellt mit Bleischwamm, der in ganz dünner Schicht durch Formation nach Planté auf einem Bleistab erzeugt war. Der Versuch

1) Nernst und Dolezalek l. c.

ergab das zu erwartende Resultat, dass die Wasserstoffentwicklungsspannung zwischen der des blanken Bleies und der des Bleischwammes in dicker Schicht liegt.

Die Versuche haben also das Ergebnis, dass die zur Wasserstoffentwicklung notwendige Ueberspannung ganz wesentlich abhängig ist von dem Material der negativen Elektrode. Die Anwesenheit von Antimon im Gitter allein zwar kann die Ladespannung nicht herabdrücken, denn der Wasserstoff scheidet sich selbst bei grossen Stromstärken fast vollständig an der

Masse ab, wo die geringere Ueberspannung zu überwinden ist. Kommt aber allmählich während des Betriebes des Elementes Antimon in die Masse hinein, so sinkt die Ladespannung des Elementes beträchtlich.

So erklärt also die neue Theorie der Ueberspannung diese den Akkumulatorenpraktikern wohl nicht unbekannten Thatsachen. Vielleicht giebt es noch andere Erscheinungen der Praxis, auf die diese neue Theorie plötzlich ein neues Licht wirft.

ÜBER EINE VON H. LUGGIN ANGELEGEBENE ANORDNUNG DES GEFÄLLSDRAHTES FÜR POLARISATIONSMESSUNGEN.

Von F. Haber.

In folgendem ist die Anordnung eines Gefällsdrahtes beschrieben, welche mein verstorbener Freund und Kollege Hanns Luggin angegeben und von Peter Stoë in Heidelberg hat ausführen lassen. Ich habe diese Anordnung

durch. Die in Fig. 10 durch schwarze Kreise gekennzeichneten Näpfe sind cylindrisch gebohrt und haben 7 mm Durchmesser. Die exakte Schlittenführung ist durch die abschraubbaren Messingbänder *MM* gesichert. Ein Platinbügel, der in das Quecksilber beider Näpfe taucht,

Fig. 10.

seit über einem Jahre in dauernder Benutzung und kann sie als zweckmässig und angenehm im Gebrauche lebhaft empfehlen.

Die Anordnung besteht aus zwei Teilen, der eigentlichen Brücke und den mit einer Schaltungsvorrichtung versehenen Hilfsspulen.

Die Brücke, welche von den Hilfsspulen völlig unabhängig benutzt werden kann, ist in Fig. 10 dargestellt. Ein Platiniridiumdraht (10 % Ir) ist über einem Metermaassstab ausgespannt und dient als Gefällsdraht. Durch die Klemmen *A*, *A'*, *A''*, *A'''* können an seinen Enden Verbindungsdrähte angeschlossen werden. Parallel dazu ist ein zweiter Draht aus gleichem Material mit den Anschlussklemmen *B*, *B'* gespannt. Beide Drähte laufen durch die Quecksilbernäpfe *HH* des Hartholzschlittens *S* hin-

vermittelt deren elektrischen Kontakt. Ist dieser Bügel eingesetzt und zwischen *A* und *A'''* eine Stromquelle geschaltet, so kann zwischen *A'* und *B* von deren Spannung ein beliebiger Bruchteil abgenommen werden, welcher in jeder Schlittenstellung durch den Quotienten:

$$\frac{\text{Drahtlänge vom Brückenanfang bis zum Schlitten}}{\text{Drahtlänge vom Brückenanfang bis zum Brückenende}}$$

definiert ist. Die frei gespannte Drahtlänge beträgt 1007 mm, d. i. 1000 mm plus dem Napfdurchmesser. Die Leitfähigkeit des Quecksilbers im Napf wird als unendlich gross gegen die des darin liegenden Drahtstückes betrachtet. Die Teilung des Maassstabes beginnt links mit 0,15 cm und nicht mit 0,0. Die Wandstärke des Napfes in der Drahtrichtung ist 0,15 cm. Diese Drahtlänge bleibt also eingeschaltet, wenn der