

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

73. Jahrgang · Nr. 16 · Seite 553–588 · 21. August 1961

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT «DIE CHEMIE»

Chemische Vorgänge auf Elektroden von galvanischen Stromquellen

Von Prof. Dr. HANS BODE*

Zentrallaboratorium der Accumulatoren-Fabrik A.-G., Frankfurt (Main)

Bei den galvanischen Stromquellen wird die in der „aktiven Masse“ der Elektroden vorhandene chemische Energie in Strom umgeformt. Die dabei auftretenden chemischen Vorgänge lassen sich formal als Redox-Reaktionen beschreiben, doch ist damit nicht das Charakteristische der reagierenden Stoffe festgelegt. Erforderlich ist vor allem die Kenntnis der Kristallstruktur der Verbindungen, da viele der in den Elektroden ablaufenden Reaktionen topochemisch zu deuten sind. Die Strukturen der auf den Elektroden vorhandenen Stoffe, die Träger der elektrochemischen Vorgänge sind, werden für die wichtigsten Batterietypen behandelt.

In den elektrochemischen Stromquellen wird die chemische Energie eines Systems in elektrische Arbeit umgesetzt. Kann dieser Vorgang nur in einer Richtung (Entladung) stattfinden, handelt es sich um Primärzellen; kann das System dagegen geladen und entladen werden, so spricht man von Sekundärzellen oder Akkumulatoren. In beiden Fällen sind die reagierenden Stoffe als „aktive Massen“ auf den Elektroden vorhanden.

Nicht behandelt werden Systeme, bei denen die reagierenden Stoffe von außen zugeführt werden und an inertnen Elektroden reagieren, wie bei den Brennstoffzellen, in denen Luft oder Sauerstoff mit gasförmigen, flüssigen oder festen Brennstoffen reagieren, oder die mit Redoxsystemen arbeiten.

Der einen Elektrode werden durch metallische Leiter Elektronen zugeführt; dabei findet eine Reduktion der Elektrodensubstanz, der „aktiven Masse“, statt. Bei der Gegenelektrode werden unter anodischer Strombelastung Elektronen abgeführt, es handelt sich also um eine Oxydation. Der Stromtransport zwischen den Elektroden geschieht durch die Ionen des Elektrolyten. Die eigentlichen elektrochemischen Prozesse finden an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode, also flüssig/fest, statt. Für die Kenntnis des Ablaufs dieser Reaktionen ist es notwendig, die Ausgangs- und Endstoffe genau zu kennen; erst dann lassen sich Aussagen über den eigentlichen Reaktionsmechanismus machen.

Als Prototypen der einzelnen Gruppen werden im folgenden behandelt:

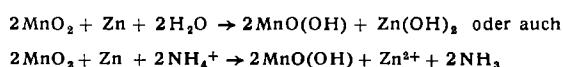
1. Primärzelle nach dem *Leclanché*-System (Trockenbatterie),
2. alkalischer Nickel-Cadmium-Akkumulator und
3. saurer Bleiakkumulator.

Primärzellen

Beim *Leclanché*-System dient als negativer Pol eine Zinkelektrode, die mit einer positiven Kohleelektrode in einem ammoniumchlorid-haltigen Elektrolyten steht. Bei Stromentnahme würde bei dieser einfachen Kombination Wasserstoff an der positiven Elektrode entstehen und in-

folge Polarisation die Spannung stark absinken. Dieser Polarisation wird dadurch entgegengewirkt, daß die Kohleelektrode zur Oxydation des Wasserstoffs mit Braunstein umgeben wird; der Braunstein wirkt als „Depolarisator“. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird er mit Graphit oder Ruß gemischt. Wird der Elektrolyt durch Mehl oder andere Quellmittel festgelegt, so ist damit der prinzipielle Aufbau einer „Trockenbatterie“ beschrieben.

Der stromliefernde Vorgang läßt sich vereinfacht formulieren:



An der negativen Elektrode geht das Zink unter Abgabe von Elektronen in das Zink-Ion über. Entsprechend der Zusammensetzung des Elektrolyten, die sich im Verlaufe und nach Art der Entladung ändert, können verschiedene Verbindungen entstehen: $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (insbesondere beim Lagern der Zellen), $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ (mit schwankender Zusammensetzung und breitem Phasenbereich, Doppelschichtengitter nach *Feitknecht*); $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$, als Mineral Hetärolith genannt; auch ZnO soll gelegentlich beobachtet worden sein.

Struktur der Braunstein-Modifikationen

Schwieriger ist die Chemie der Stoffe, die als sogenannte Batterie-Braunsteine eine Rolle spielen. Gemeinsam ist ein gewisser Gehalt an MnO_2 (Braunstein); der Rest kann aus zufälliger Gangart, adsorbiertem oder chemisch gebundenem Wasser oder auch strukturell bedingten Anteilen von Fremdionen bestehen. Der Herkunft nach unterscheidet man vier Hauptgruppen von Mangandioxyden:

1. Naturbraunstein: aus natürlichem Vorkommen ohne besondere Bearbeitung (außer Vermahlung).
2. Aktivierter Braunstein: Naturbraunstein, wird ohne oder nach vorangegangenem Röstprozeß mit Säuren behandelt.
3. Kunstbraunstein: Nebenprodukte aus der chemischen Industrie.
4. Elektrolytbraunstein: durch elektrolytische Abscheidung aus Mangan(II)-Salzlösungen gewonnen.

*) Erweiterte Fassung eines Vortrags vor der Göttinger Chemischen Gesellschaft am 23. Januar 1958.

Die Einteilung nach der Herkunft ist rein formal und gibt weder einen Anhalt für die Eignung als Batteriebraunstein, noch steht sie in Beziehung zum kristallchemischen Bau (Tabelle 1).

Oxyd	Kristallklasse	Symbol	Gitterkonstanten [Å]			Aufstellung für Übersichtsschema [Å]			$(\beta = 90^\circ)^1)$
			a	b	c	a'	b'	c'	
Mn(OH) ₂	trigonal	P3m	3,34	—	4,69	5,78	3,34	4,69	
γ -MnO(OH)	monoklin	P2/c	8,86	5,24	5,70	5,24	2x2,85	2x4,43	
β -MnO ₂	tetragonal	P4/mnm	4,39	—	2,87	4,39	2,87	4,39	
α -MnO(OH)	rhombisch	Pnma	10,76	2,89	4,58	2x5,38	2,89	4,58	²⁾
Ramsdellit	rhombisch	Pnma	9,27	2,87	4,53	2x4,63	2,87	4,53	²⁾
γ -MnO ₂	rhombisch		9,50	2,88	4,45	2x4,75	2,88	4,45	³⁾
γ_3 -MnO ₂	trigonal		2,88	—	4,45	5,00	2,88	4,45	⁴⁾
α -MnO ₂	tetragonal	I4/m	9,82	—	2,86	3x4,63	2,86	3x4,63	⁵⁾
Psilomelan	monoklin	A2/m	9,56	2,88	13,85	3x4,62	2,88	2x4,78	$(\beta = 92,5^\circ)^6)$
δ -MnO ₂	monoklin (?)	C2/m	14,6	2,84	4,42	3x4,85	2,84	4,42	$(\beta \approx 90^\circ)^7)$

Tabelle 1. Kristallbau der Manganoxyde

Die Braunsteine werden oft als MnO₂-Modifikationen bezeichnet, obwohl in verschiedenen Fällen Wasser und Fremdionen nicht zufällig vorhanden, sondern strukturell bedingt sind. Eine Verbindung mit der stöchiometrischen Zusammensetzung MnO₂ ist nicht bekannt; stets wird ein gewisses Sauerstoffdefizit beobachtet.

Am besten definiert ist die als β -MnO₂ bezeichnete Modifikation, als Mineral Pyrolusit (veraltet: Polianit) genannt. Sie kristallisiert tetragonal im Rutil-Typ; für viele MnO₂-Arten ist der Pyrolusit als stabile Hochtemperatur-Modifikation anzusehen. Die Zusammensetzung liegt zwischen den Grenzen MnO_{1,95} und MnO_{1,98}. Pyrolusit zeigt in der Batterie keine guten Depolarisationseigenschaften. Er wird bei seiner Wirkung als Depolarisator in topochemischer Reaktion in Manganit, auch γ -MnO(OH) genannt, übergeführt. Dieser ist isostrukturrell mit Pyrolusit, die Elementarzelle ist allerdings viermal größer als die des Pyrolusits und besitzt eine geringere Symmetrie. Im Gegensatz zum β -MnO₂ dürfte der Manganit einen breiten Phasenbereich haben.

Eine weitere Modifikation mit eigener Struktur ist der sehr selten vorkommende Ramsdellit. Batterietechnisch ist über diese Modifikation nichts bekannt. Er zeigt den gleichen Aufbau wie α -MnO(OH), Groutit, dieser allerdings mit einer geringen Aufweitung des Gitters. Beide dürfen nur die Grenzen einer Phase darstellen, die dem Diaspor-Typ entspricht.

Die als α -Braunstein bezeichnete Verbindung ist keine Modifikation des Braunsteins, obwohl sie als „Batteriebraunstein“ eine gewisse Rolle spielt. In der Natur kommt ein Vertreter dieser Gruppe als Kryptomelan, MeMn_4O_8 , vor; dabei ist Me ein einwertiges Kation (wie K⁺). Die Struktur ist vollständig aufgeklärt. In einigen synthetischen α -Braunsteinen ist wahrscheinlich ein Teil der Kationen durch H₃O⁺-Ionen ersetzt. Mit dem Kryptomelan sind die Verbindungen der Hollandit-Coronadit-Gruppe isotyp, die zweiwertige Fremdionen (Me = Ba²⁺, Pb²⁺) enthalten. Erwähnt sei an dieser Stelle noch das Psilomelan, dessen Formel idealisiert mit $\text{Me}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ anzugeben und dessen Struktur ebenfalls bekannt ist.

Die weiteren, als γ -, δ -, ϵ - und ρ -Braunsteine bezeichneten Stoffe sind i. allg. durch sehr linienarme Röntgendiagramme gekennzeichnet, was einen Hinweis darauf gibt, daß hier Stoffe mit Störstrukturen vorliegen.

Da nicht anzunehmen ist, daß die Strukturen dieser Verbindungen durch Untersuchungen an Einkristallen exakt aufgeklärt werden können, soll versucht werden, durch Betrachtungen über gene-

tische Zusammenhänge einen Hinweis über ihre Struktur zu gewinnen. Als Ausgangspunkt sollen die bekannten Strukturen des Mn(OH)₂ sowie seiner Oxydationsprodukte dienen.

Um die Zusammenhänge klarer hervortreten zu lassen, werden gelegentlich Achsenvertauschungen vorgenommen. In Tabelle 1

finden sich neben den Daten für die übliche Strukturbeschreibung die der hier gewählten veränderten Aufstellung. In Abb. 1 werden die Röntgendiagramme wiedergegeben; die Höhe der Striche entspricht der Intensität.

Mn(OH)₂ kristallisiert hexagonal im C₆-Typ (CdJ₂-Typ), wird aber hier rhombisch aufgestellt. Bekanntlich gibt jeder der in der hexago-

nalen Aufstellung möglichen Reflexe zwei rhombische Indizierungen, die bei einer exakten hexagonalen Form zusammenfallen, aber bei einer Abweichung vom idealen Achsenverhältnis (a:b wie $\sqrt{3}:1$) zu einer Aufspaltung führen.

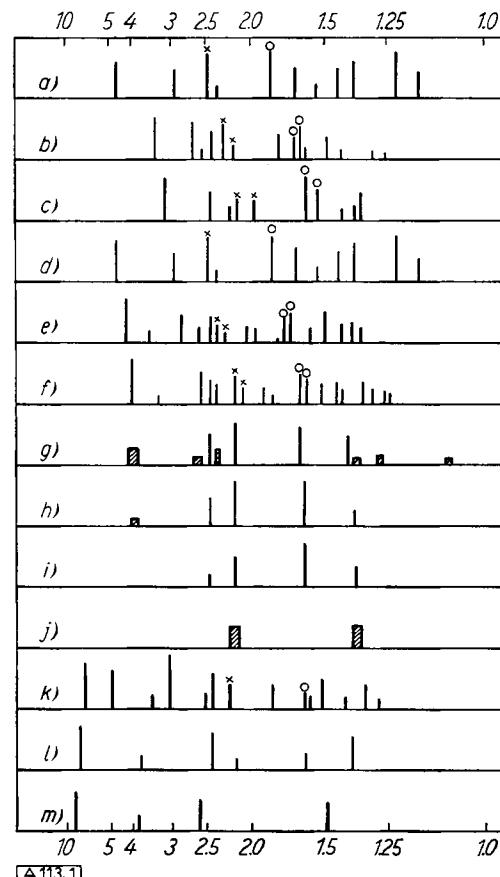


Abb. 1. Debye-Scherrer-Diagramme von Mn(OH)₂ und seiner Oxydationsprodukte. a) Mn(OH)₂; b) γ -MnO(OH); c) β -MnO₂; d) Mn(OH)₂; e) α -MnO(OH); f) Ramsdellit; g) ρ -MnO₂; h) γ -MnO₂⁴⁾; i) γ_3 -MnO₂⁴⁾; j) „polyamorph“; k) α -MnO₂; l) δ -MnO₂⁷⁾; m) Mangan(II)-manganit⁸⁾. (— bzw. ○ bezeichnen zwei im hexagonalen Gitter vorhandene Netzebenenabstände, die beim Übergang zu rhombischen Gittern aufspalten und mit steigender Oxydation sich verschieben)

Im Mn(OH)₂ ist das Mangan-Ion von sechs Sauerstoffliganden umgeben, die, wie in allen nachfolgend zu beschreibenden Strukturen, oktaedrisch angeordnet sind, allerdings stets mit mehr oder weniger großen Abweichungen vom idealen Oktaeder. Weiterhin wird auch beim Mn(OH)₂

¹⁾ M. J. Buerger, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 95, 163 [1936].
²⁾ A. M. Byström, Acta chem. scand. 3, 163 [1949].
³⁾ O. Glemser, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1879 [1939].
⁴⁾ I. D. Kondraschew u. A. I. Saslawski, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser. 15, 179 [1951].
⁵⁾ A. u. A. M. Byström, Acta crystallogr. [London] 3, 146 [1950]; 4, 149 [1951].
⁶⁾ A. D. Wadsley, Acta crystallogr. [Copenhagen] 6, 433 [1953].
⁷⁾ O. Glemser u. H. Meisick, Naturwissenschaften 44, 614 [1957].

⁸⁾ W. Buser, P. Graf u. W. Feitknecht, Helv. chim. acta 37, 2322 [1954].

nur die Hälfte der Oktaederlücken besetzt, hier aber in der Weise, daß alle Mittelpunkte der Oktaeder ausgefüllt sind, die in einer Ebene liegen, während die benachbarten Ebenen von den Kationen „frei“ sind. Diese „Schichten“ erstrecken sich in Abb. 2 senkrecht zur Zeichenebene.

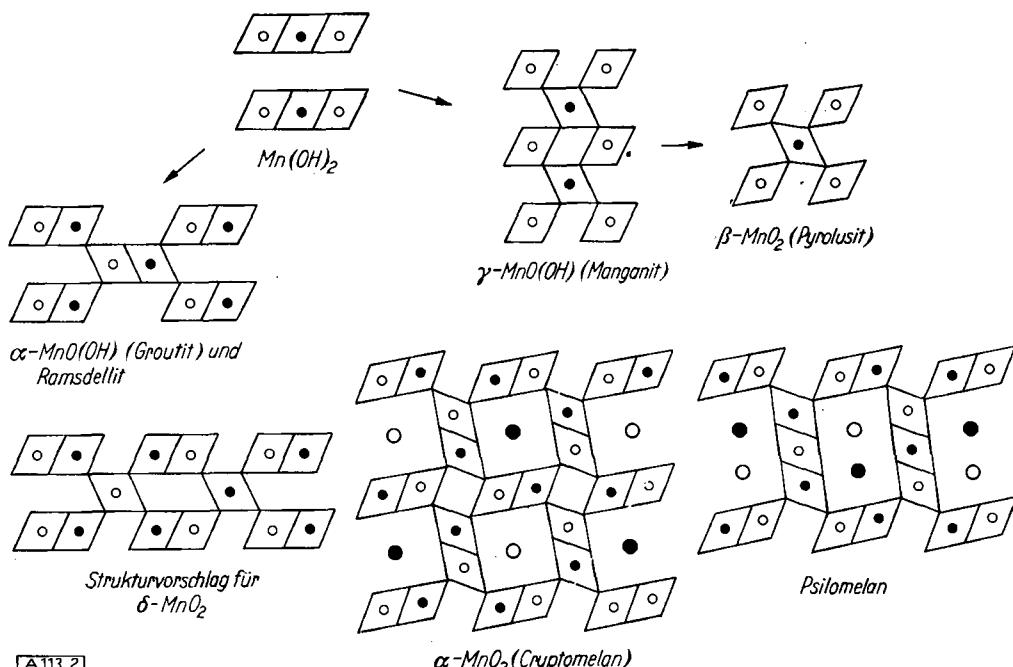


Abb. 2. Schematische Darstellung der Gitter einiger Mangan-Sauerstoff-Verbindungen
(Projektion senkrecht zur b-Achse in der Aufstellung der Tabelle 1)

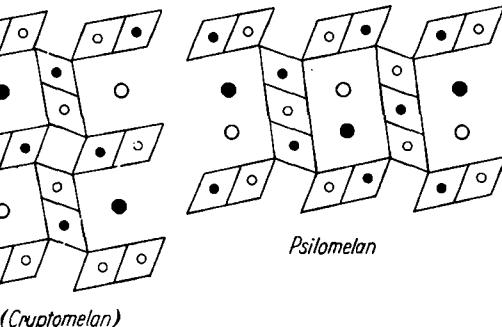
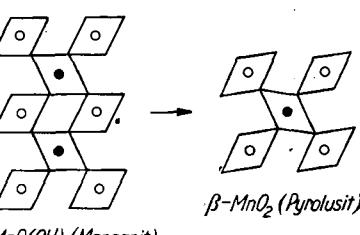
Als erste Oxydationsprodukte treten formal das α - und γ - MnO(OH) auf. Beim Übergang eines OH^- -Ions in ein O^{2-} -Ion tritt, außer einer Kontraktion der Atomabstände, infolge Veränderung der Symmetrieelemente auch noch oft eine Verdoppelung der Gitterkonstanten ein. Das strukturell wichtigste Moment ist aber, daß der Charakter des Mn(OH)_3 als Schichtengitter verloren geht. Bei den Strukturen der beiden MnO(OH) -Modifikationen sind die OH - bzw. O -Ionen wie im Mn(OH)_2 angeordnet, die Mangan-Ionen liegen aber nicht mehr in den gleichen Ebenen, sondern sie verteilen sich, so daß von allen Lücken des Anionengitters in jeder Schicht jeweils die Hälfte besetzt ist. Dabei bilden sich Ketten bzw. Zweifachketten oder Bänder in der Richtung der b-Achse (senkrecht zur Zeichenebene) aus. Der Sachverhalt ist in Abb. 2 dargestellt, die die idealisierten Lagen der Mangan-Ionen und der Sauerstoff-Oktaeder wiedergibt.

Bei weiterer Zunahme des Oxydationsgrades, also beim Übergang zu den MnO_2 -Modifikationen, bildet sich aus $\alpha\text{-MnO(OH)}$ der Ramsdellit und aus $\gamma\text{-MnO(OH)}$ der Pyrolusit. Hierbei findet wiederum eine gewisse Kontraktion der Gitterkonstanten statt, die Lage der O - und der Mn -Ionen bleibt aber prinzipiell unverändert; allerdings wird das $\beta\text{-MnO}_2$ höher symmetrisch, nämlich tetragonal (hier aufgestellt in abweichender Aufstellung).

Um die Struktur des $\alpha\text{-MnO}_2$ (Kryptomelan) einzurichten, wählt man statt der tetragonalen Aufstellung mit den Achsen $a = 9,82$ und $c = 2,86$ eine um 45° gedrehte Zelle mit den Achsen $a' = 13,86$ und $b' = 2,86$. Die so definierte a' -Achse beträgt das dreifache der üblichen Größe. Die idealisierte Skizze der Abb. 2 zeigt den Aufbau aus Bändern mit Doppeloktaedern, die aber im Gegensatz zum Ramsdellit nicht parallel zueinander liegen, sondern senkrecht aufeinander stehen. Durch diese Anordnung werden große Kanäle geschaffen, die entweder durch Kationen oder Wasser bzw. Oxonium-Ionen ausgefüllt sind. Beson-

ders Kalium-, Barium- und Blei(II)-Ionen, alle mit etwa dem gleichen Ionenradius wie das O^{2-} -Ion, werden leicht eingebaut.

Der Psilomelan läßt sich, wie Abb. 2 zeigt, mit $a = 2 \times 4,78 = 9,56 \text{ \AA}$, $b = 2,88 \text{ \AA}$ und $c = 3 \times 4,62 = 13,86 \text{ \AA}$ in



dieses Schema einordnen (der monokline Winkel β wird idealisiert zu 90° gewählt): Der Aufbau erfolgt aus aufeinander stehenden Zweifach- und Dreifach-Ketten bzw. Bändern.

Für alle anderen beschriebenen Braunsteintypen sind, wenn überhaupt, nur Vorschläge für Strukturen gemacht, da eine exakte Strukturaufklärung bisher nicht möglich war. Dies gilt insbesondere für den wichtigen γ -Braunstein. Auf Grund der Debye-Scherrer-Diagramme sollen zwei Gruppen unterschieden werden: Stoffe mit einem verhältnismäßig linienreichen Diagramm und solche, die nur wenige Reflexe aufweisen. Zu der ersten Gruppe gehören Verbindungen, deren Röntgendiagramme von Byström²⁾, Glemser und Meisick³⁾ sowie Kondraschew und Saslawsky⁴⁾ als $\gamma\text{-MnO}_2$ sowie als $\rho\text{-MnO}_2$ (Military Battery Grade) beschrieben sind. Alle diese lassen in großen Zügen das Interferenzschema des Ramsdellit erkennen, so daß die Auffassung von Byström, daß $\gamma\text{-MnO}_2$ eine mehr oder weniger gestörte Ramsdellit-Struktur besitzt, für diese Produkte wohl zu Recht besteht. Das Reflexschema der linienarmen Stoffe kann man aus diesen Diagrammen dadurch ableiten, daß die Reflexe mit ungeraden Indices der a-Achse sehr schwach und diffus werden oder sogar vollständig fortfallen. Die Röntgendiagramme der linienarmen $\gamma\text{-MnO}_2$ -Präparate enthalten deshalb außer dem schwachen, diffusen, meistens sogar fehlenden Reflex von $d = 4,0 \text{ \AA}$ nur solche Linien, die sich mit einer halbierten a-Achse des Ramsdellit indizieren lassen. Bei Präparaten mit noch linienärmeren Reflexen verschwinden auch die mit $l \neq 0$, so daß nur noch zwei Reflexe verbleiben; die Stoffe dieser Art werden als „polyamorphes“ $\gamma\text{-MnO}_2$ bezeichnet.

Da es sich beim $\gamma\text{-MnO}_2$ wie den anderen zuletzt genannten Stoffen um solche mit Störstrukturen handelt, seien die wichtigsten Typen der Störstrukturen charakterisiert.

Kristallite mit schwankenden Gitterkonstanten führen zu Linendiagrammen mit mehr oder weniger großen Halbwertsbreiten. Gleichermaßen beobachtet man, wenn die Kristallite aus Teilchen mit

Abmessungen unter 10^{-8} cm bestehen. Mit steigendem Interferenzwinkel nehmen in beiden Fällen die Intensitäten sehr schnell ab, so daß die Linien schon bei verhältnismäßig kleinen Beugungswinkeln verschwinden. Anderer Art sind Störstrukturen, die vor allem bei Schichtgittern beobachtet werden können. Warden Gruppen von Schichten, „Schichtpakete“, die in sich gleichartig und gut geordnet sind, ein wenig gegeneinander verschoben, so werden die Pyramidenreflexe diffus bzw. verschwinden, während die Basis- und Prismeninterferenzen nicht verbreitert erscheinen (*Arnfelt-Struktur*⁸). Zeigen die einzelnen Schichtpakete außerdem noch einen verschiedenartigen Aufbau, etwa einige Teile in einer hexagonal dichten Kugelpackung angeordnet, andere in einer kubischen Folge, so erscheinen im Röntgendiagramm nur die Interferenzlinien, die beiden Strukturen gemeinsam sind; man spricht von „Wechselstrukturen“. Sind innerhalb einer Struktur mit geordneten Schichtpaketen einzelne verschobene Schichten von wenigen Atomlagen eingebaut, so wirken diese als „röntgenomorphe“ Zwischenschichten; hierbei treten außer den Pyramidenreflexen auch die Basisreflexe diffus auf, vielfach sind aber die Pyramidenreflexe überhaupt nicht mehr zu beobachten. Charakteristisch ist im allgemeinen, daß die Gitterkonstante senkrecht zur Schichtebene wegen der eingeschobenen amorphen Schichten anomal groß gegenüber modellmäßigen Berechnungen erscheint. Diese Art der Störstruktur wurde von *Feitknecht* zur Erklärung des Aufbaus basischer Salze und ähnlicher Verbindungen benutzt. Bestehen alle Schichtpakete nur aus wenigen Schichtenfolgen oder sind die Kristalle extrem laminar ausgebildet, so daß die Ordnung in der dritten Dimension nur sehr gering ist, so verschwinden alle Pyramiden- und Basisinterferenzen: es bleiben nur solche der Prismenzone (hk0) („Kreuzgitter-Reflexe“).

Da die Röntgendiagramme der linienarmen Formen des $\gamma\text{-MnO}_2$ wohl diffus, aber auch noch bei verhältnismäßig großen Interferenzwinkeln vorhanden sind, ist es unwahrscheinlich, daß die Präparate nur kleine Teilchengröße oder *Arnfelt-Struktur*¹⁰) besitzen. Auch die Abmessungen der Zelle sind durchaus modellmäßig zu interpretieren, so daß es sich nicht um Strukturen mit eingelagerten amorphen Schichten handeln dürfte. Die beste Erklärung aller Beobachtungen spricht für Wechselstrukturen, die beim Zusammentreffen zweier Bauprinzipien in atomaren Dimensionen (also nicht makroskopischen Mischungen) entstehen. Nimmt man an, daß die als Ketten- und Bänderstrukturen bezeichneten Phasen solche Wechselstruktur bilden können, so wäre damit die Linienarmut der Diagramme, aber auch das Auftreten von Linien bis zu verhältnismäßig hohen Winkeln erklärt. Man kann diesen Strukturvorschlag einer Wechselstruktur für den linienarmen γ -Braunstein auch noch anders formulieren. Im $\text{Mn}(\text{OH})_2$ sind die Oktaederlücken der OH⁻-Ionen mit Mn²⁺-Ionen so ausgefüllt, daß jeweils auf eine vollaufgefüllte Schicht eine kationenfreie Schicht folgt. Bei den Oxydationsprodukten sind diese Ebenen, in denen die Manganatome wie bei Hydroxyd liegen, nicht mehr vorhanden, sondern die Manganatome finden sich, allerdings gesetzmäßig, in Ketten oder Bändern über das Anionengitter verteilt. Wird allgemein eine statistische Verteilung der Manganatome angenommen, so können kleine Bereiche mit Rutil- oder Diasporstruktur, vielleicht sogar der $\alpha\text{-MnO}_2$ -Anordnung entstehen. Diese statistische Verteilung entspricht einer Wechselstruktur. Die unter dieser Annahme berechneten Intensitäten entsprechen den beobachteten Werten. Bei flächenhafter Ausbildung der Kristallite werden die Prismenreflexe schwächer und verschwinden ganz; dies bedeutet den Übergang zum polyamorphen MnO_2 .

Für $\delta\text{-MnO}_2$ läßt sich eine widerspruchsfreie Indizierung erreichen, wenn man die a-Achse gegenüber der des $\text{Mn}(\text{OH})_2$ bzw. des $\beta\text{-MnO}_2$ verdreifacht ($3 \times 4,85 = 14,6$ Å); die b- und c-Achse bleiben unverändert mit 2,82 Å bzw. 4,50 Å. Danach würde es sich um eine Kombination von Ketten- und Bänderanordnung handeln, was *Nye*⁹) für

⁸) Vgl. auch *P. M. de Wolf*, Acta crystallogr. [Copenhagen] 12, 341 [1959]; *W. F. Nye, S. B. Leoirn u. H. H. Kedesdy*, Proc. 13. Ann. Power Sources Conf. 1959, S. 125.

¹⁰) *H. Arnfelt*, Ark. Mat., Astronomi Fysik 23 B, 1 [1932].

den ϵ -Braunstein vorschlug. Wenn weiterhin noch die Pyramidenreflexe verschwinden, erhält man eine Form, die von *Feitknecht*⁸) als Mangan(II)-manganit beschrieben ist. Auch Stoffe dieser Struktur geben oft ein Diagramm mit zwei Linien, die denen des polyamorphen $\gamma\text{-MnO}_2$ entsprechen.

Phasenbreite

Bei den Manganoxyden lassen sich eine Reihe von Phasen unterscheiden, die – bis auf $\beta\text{-MnO}_2$ – stets einen breiteren Homogenitätsbereich aufweisen. Mit der wechselnden stöchiometrischen Zusammensetzung ist ein Wechsel in der Wertigkeit des Mangans und ein Übergang von OH⁻-Ionen in O²⁻-Ionen verbunden. Im Röntgendiagramm macht sich dies durch eine sich kontinuierlich ändernde Gitterkonstante im Phasenbereich bemerkbar. Eine Phase kann also nicht durch eindeutige Zahlenwerte der Gitterkonstanten charakterisiert werden. Nimmt man hinzu, daß Störstrukturen aller Art auftreten, so kann man erwarten, daß die Röntgendiagramme innerhalb einer Phase weder in Bezug auf genaue Lage der Linien noch auf ihre Intensitäten sich gleichen. Es sollte deshalb das Gleichtige im Bau einer Phase das entscheidende und ordnende Prinzip sein.

Oben wurden beschrieben:

1. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -Phase, Schichtengitter (CdJ₂-Typ), Phasenbereich von MnO bis etwa $\text{MnO}_{1,15}$.
2. Groutit- und Ramsdellit-Phase, Gitter mit parallelen Bändern (Diaspor-Typ), Phasenbereich von $\text{MnO}_{1,5}$ bis MnO_2 .
3. Manganit-Phase, Gitter mit Ketten (monoklin deformierte Überstruktur des Rutil-Typs), Phasenbereich (breit) von etwa $\text{MnO}_{1,5}$ an.
4. Pyrolusit-Phase, Gitter mit Ketten (Rutil-Typ), Phasenbereich (schmal) von $\text{MnO}_{1,05}$ bis $\text{MnO}_{1,08}$.
5. Kryptomelan-Phase, Gitter mit senkrecht aufeinander stehenden Bändern, Fremdionen notwendig.
6. Psilmelan-Phase, Gitter mit senkrechten Bändern (Zweifach- und Dreifachketten), Fremdionen.
7. δ - und ϵ -Phase, Gitter mit Ketten und Bändern.

Außer diesen Phasen mit charakteristischen Strukturmerkmalen gibt es Substanzen mit „Wechselstrukturen“, also solche, in denen mehrere Typen in atomaren Bereichen vorliegen, wie wahrscheinlich das $\gamma\text{-MnO}_2$ als Kombination der Manganit- und Ramsdellit-Phasen aufzufassen ist. Unsicher ist auch die Zuordnung von δ - und $\epsilon\text{-MnO}_2$ zum eigenen Typ, evtl. liegen auch hier Wechselstrukturen vor.

Oxydationseigenschaften

Die Auffassung, daß die meisten MnO_2 -Phasen breite Homogenitätsbereiche umfassen, in denen der Oxydationswert sich kontinuierlich bei gleichbleibender Kristallstruktur ändert, bedeutet, daß auch alle anderen Eigenschaften sich nur kontinuierlich ändern können. Da Oxydelektroden, wie sie die Braunsteinelektronen darstellen, formal als Sauerstoffelektroden mit einem Sauerstoffpartialdruck aufgefaßt werden können, dieser Sauerstoffdruck aber je nach Oxydationswert verschieden ist, sollten die Phasen auch nicht durch ein Standardpotential charakterisiert werden, mit Ausnahme des $\beta\text{-MnO}_2$, das nur eine geringe Phasenbreite besitzt. Bestimmte Oxydationswerte im Bereich einer homogenen Phase, auch bei den Wechselstrukturen, sind aber zu unterscheiden von heterogenen Mischungen, etwa von MnO_2 und Mn_2O_3 mit gleichem Oxydationswert; hierbei wird sich ein Mischpotential zwischen zwei verschiedenen Phasen einstellen.

Die Wirkung der Braunsteine als Depolarisatoren ist eine Reduktion, wofür zwei Reaktionsmechanismen möglich sind:

$$\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO(OH)}$$

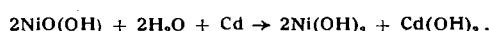
$$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO(OH)} + \text{OH}^-$$

Der erste Vorgang dürfte beim β - MnO_2 vorliegen, während wahrscheinlich die meisten anderen nach dem zweiten Schema reagieren.

Alkalische Nickel-Cadmium-Akkumulatoren

Von den Akkumulatoren mit alkalischen Elektrolyten haben vor allem die mit einer positiven Nickelelektrode, kombiniert mit einer negativen Cadmium -(Jungner 1898) oder Eisenelektrode (Edison 1901) bzw. mit Mischungen aus beiden Verwendung gefunden. Erst in neuerer Zeit haben andere elektrochemische Systeme mit alkalischen Elektrolyten einige Bedeutung erlangt.

Bei der Nickelelektrode findet der elektrochemisch nutzbare Wertigkeitswechsel zwischen dem zweiwertigen Nickel und höheren Wertigkeiten (drei- bzw. vierwertig) statt, beim Cadmium dagegen zwischen dem Metall und dem Hydroxyd. Die Gesamtgleichung des Nickel-Cadmium-Akkumulators lautet vereinfacht:



Die aktiven Massen der Elektroden im ungeladenen Zustand bestehen aus den Hydroxyden. Da diese Stoffe Isolatoren sind, werden die aktiven Massen mit Leitmaterial gemischt oder in dünner Schicht auf großflächigen Elektroden ausgebreitet; dabei dienen als Träger poröse Platten aus gesintertem Nickel. In erstem Falle werden die aktiven Massen mit dem Leitmaterial entweder in Röhrchen oder Taschen aus perforiertem Nickel- bzw. vernickeltem Stahlblech gefüllt, oder es werden Preßelektroden verwendet.

Nickelhydroxyde

Folgende Hydroxyde bzw. Oxydhydroxyde des Nickels wurden beschrieben: $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; α -, β -, γ - NiO(OH) ; $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$; $4\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{NiO(OH)}$ und $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Das $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ist nur durch den Oxydationswert und kalorimetrische Titration nachgewiesen; da es röntgenamorph ist, kann ein direkter Nachweis auf einer Elektrode nicht geführt werden. Alle anderen Verbindungen sollen Schichten- bzw. Doppelschichtengitter mit mehr oder weniger gestörten Strukturen aufweisen, und zwar leiten sich das Ni(OH)_2 und das β - NiO(OH) vom CdJ_2 -Typ ($\text{C}6$ -Typ) mit hexagonaler Folge der Anionen in Richtung der c-Achse ab. Für das $4\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{NiO(OH)}$, das $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ bzw. $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NiO(OH)}$ und das γ - NiO(OH) werden Strukturen mit einer kubisch dichten Kugelpackung der Anionen (ähnlich $\text{C}19$ -Typ) angegeben⁹; dieses führt zu rhomboedrischen bzw. schwach rhombisch deformierten Gittern⁹. In Tabelle 2 werden die Kristallstrukturen dieser Nickelverbindungen wiedergegeben.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	
Ni(OH)_2	{ 3,14 5,45	—	4,65	(hexagonal)
β - NiO(OH)	2,81	—	4,84	¹¹⁾
$\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$	{ 3,04 4,81	—	14,6	¹¹⁾
$4\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{NiO(OH)}$	3,07	—	23,2	¹¹⁾
γ - NiO(OH)	2,82	—	20,65	¹¹⁾

Tabelle 2. Kristallstrukturdaten von Nickelhydroxyd und seinen Oxydationsprodukten

Eine etwas andere Auffassung ergibt sich im Anschluß an die Ergebnisse bei den Mangan-Sauerstoff-Verbindungen. Als Ausgangspunkt der Betrachtung dient das Hydroxyd des zweiwertigen Nickels. Das Ni(OH)_2 , hexagonal mit $a = 3,14$ Å und $c = 4,60$ Å, geht bei der Oxydation, also beim Laden der Elektrode, unter kontinuierlicher Veränderung der Achsen in β - NiO(OH) mit $a = 2,82$ Å und $c =$

4,85 Å über (vgl. Abb. 3). Modellmäßig bedeutet dies eine Verkürzung der Abstände (= Verfestigung der Bindung) innerhalb der Schichten, die aus den Sauerstoff-Oktaedern mit Nickel-Ionen als Zentralatom gebildet werden, dagegen werden die Schichten, bei denen die Hälfte der einwertigen

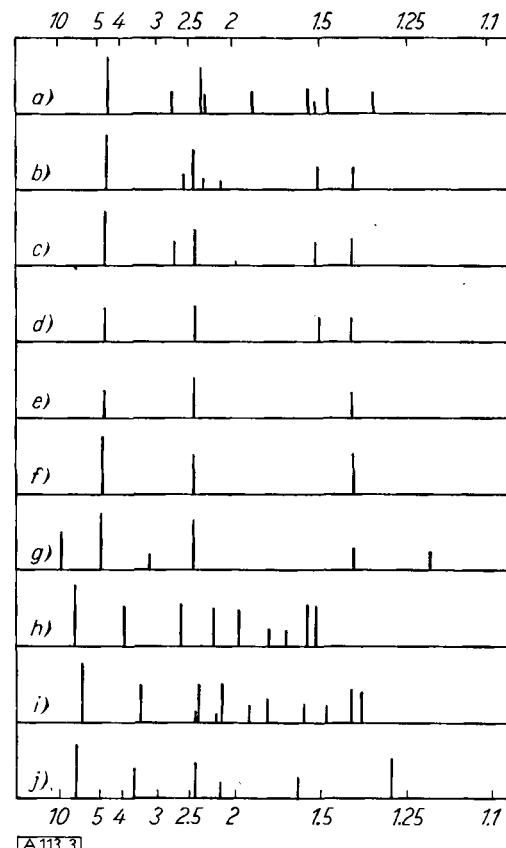


Abb. 3. Debye-Scherrer-Diagramme des Ni(OH)_2 und seiner Oxydationsprodukte (zum Vergleich δ - MnO_2). a) Ni(OH)_2 ; b) $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ ¹¹⁾; c) $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ ¹²⁾; d) Elektrode, teilweise entladen¹³⁾; e) Elektrode, geladen¹³⁾; f) β - NiO(OH) ¹³⁾; g) β - NiO(OH) ¹³⁾; h) 4 $\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{NiO(OH)}$; i) γ - NiO(OH) ; j) δ - MnO_2 .

OH-Ionen mit einem Dipolmoment durch zweiwertige O-Ionen ohne ein solches ausgetauscht werden, lockerer gebunden. Zwischen diesen beiden stöchiometrisch formulierten Grenzen dürften alle Übergänge möglich sein; so wird etwa auch als Zwischenstadium das $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ [$\text{NiO}_{0,67}(\text{OH})_{1,33}$] mit $a = 3,04$ Å und $c = 4,82$ Å durchlaufen. Im Akkumulator wird an dieser Stelle nicht die von Glemser sowie Feitknecht beschriebene Verbindung $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ beobachtet. Die starken Röntgenreflexe dieser Verbindung lassen sich in den Übergang von Ni(OH)_2 zu NiO(OH) einordnen; nur einige wenige schwache bis sehr schwache Reflexe führen dazu, für Präparate, die nicht elektrochemisch gewonnen werden, eine eigene Struktur anzugeben.

Definiert man als eine chemische Verbindung eine Phase, die in gewissen stöchiometrisch abgegrenzten Bereichen nur kontinuierliche Veränderungen von Eigenschaften zeigt, gegen andere Phasen aber durch sprunghafte Änderung von Eigenschaften abgegrenzt ist, so tritt beim Laden und auch Entladen einer positiven Elektrode nur eine Phase $\text{NiO}_x(\text{OH})_{2-x}$ mit den Grenzen $x = 0$ bis 1 auf. Die Größe von x wird durch den Oxydationswert bestimmt. Bei Annäherung an die obere Grenze durch Oxydation (sei es chemisch oder elektrochemisch) tritt allerdings zusätzlich eine Störstruktur ein, derart, daß die Pyramidenreflexe mehr oder weniger fortfallen (Arnfelt-Struktur).

¹¹⁾ O. Glemser u. J. Einerhand, Z. anorg. allg. Chem. 261, 43 [1950].
¹²⁾ W. Feitknecht, H. R. Christen u. H. Studer, ebenda 268, 88 [1956].

¹³⁾ C. W. D. Briggs u. W. K. F. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. 52, 1272 [1956].

Der Übergang vom Ni(OH)_2 zum NiO(OH) bei der Ladung und Entladung der positiven Elektrode ist als topochemische Reaktion zu deuten¹⁰⁾; es findet kein Eigenschaftssprung statt, weder röntgenographisch noch elektrochemisch, so daß die Auffassung, daß nur eine homogene Phase vorliegt, mit den experimentellen Beobachtungen am besten zu vereinbaren ist.

Bei einem elektrochemisch dargestellten Präparat von $\beta\text{-NiO(OH)}$ haben Wynne-Jones und Mitarb.¹¹⁾ erstmalig einige neue Linien gefunden, die sich zwanglos als eine Überstruktur mit verdoppelter c-Achse deuten lassen [vgl. ähnliches bei den MnO(OH) -Typen].

Als obere Grenze der Phase wurde oben eine Oxydationsstufe mit $x = 1$ angenommen, doch überschreitet wahrscheinlich der Oxydationswert diese Grenze. Eine sichere Festlegung der oberen Grenze ist erschwert, da mit fortschreitender Oxydation die Struktur immer mehr gestört und damit die Aussagen der röntgenographischen Methode unsicher werden.

Von Feitknecht wurde auf der Elektrode auch das $\gamma\text{-NiO(OH)}$ beobachtet¹²⁾. Diese Substanz wie auch das $4 \text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{NiO(OH)}$ lassen sich leicht chemisch darstellen¹¹⁾. Glemser hat für beide Verbindungen eine Struktur angegeben, die einem C-19-Typ ähnlich ist, also mit einer kubisch dichten Packung der Anionen, in die röntgenamorphe Anteile im Sinne einer Feitknecht-Doppel-schichtenstruktur eingelagert sind. Die Verbindungen $4\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{NiO(OH)}$ und $\gamma\text{-NiO(OH)}$ besitzen aber Röntgendiagramme vom gleichen Typ mit allerdings vom Oxydationswert abhängigen Gitterkonstanten, und zwar über den gesamten Bereich von $\text{NiO}_{1,07}$ bis $\text{NiO}_{1,5}$. Auch in diesem Falle ist die Annahme berechtigt, daß es sich nicht um zwei Verbindungen handelt, sondern daß es eine Phase mit großer Existenzbreite ist, wobei — wie auch schon bei der β -Phase erwähnt — die obere Grenze durchaus den Oxydationswert von $\text{NiO}_{1,5}$ überschreiten kann*).

Es ist aber für diese „ γ -Phase“ noch eine andere Deutung der Röntgendifferenzen möglich, und zwar in Analogie zu den entsprechenden Mangan-Sauerstoff-Verbindungen. Wird das Mn(OH)_2 , das isostrukturell mit dem Ni(OH)_2 im C-6-Typ kristallisiert, oxydiert, so werden nicht nur die OH-Ionen in O^{2-} -Ionen und auch die Mn^{2+} - in Mn^{3+} -Ionen übergeführt, sondern es findet ein struktureller Umbau statt. Die Anionen behalten praktisch ihre Lagen bei, die Metallionen, die sich ursprünglich in den Oktaederlücken der Anionen in Schichten durch die Struktur erstreckten, werden zur Hälfte in andere Schichten verschoben; es kann das im Diasporttyp kristallisierende $\alpha\text{-MnO(OH)}$ mit parallelen Bändern und das einen eigenen Gittertyp aufweisende $\gamma\text{-MnO(OH)}$ entstehen, das aus Ketten aufgebaut ist und formal eine Überstruktur des Rutil-Typs darstellt. Etwas ähnliches wäre auch hier zu erwarten, denn alle strukturell aufgeklärten Oxydhydroxyde der dreiwertigen Metalle besitzen nicht Schichtengitter wie die zweiwertigen Metalle, sondern sind — zum mindesten in einer Modifikation — aus Ketten bzw. Doppelketten oder Bändern aufgebaut. Vergleicht man das Röntgendiagramm der γ -Phase mit denen der Mangan-Sauerstoff-Verbindungen, so findet man eine deutliche Übereinstimmung mit dem des $\delta\text{-MnO}_2$ (vgl. Abb. 3), so daß für die γ -Phase auch ein gleichartiges Bauprinzip und dementsprechend eine monokline oder rhombische Struktur in Frage kommt.

In Tabelle 3 sind die aus dieser Auffassung sich ergebenden Gitterkonstanten und die von Glemser und Einerhand angegebenen Werte für die hexagonale Struktur zusammengestellt.

* Zusatz bei der Korrektur: Im Zentrallaboratorium der Accumulatorenfabrik A.G. ist es gelungen, diese Grenze für die γ -Phase weit über diesen Wert hinaus zu steigern.

x	nach Glemser u. Einerhand		neuer Vorschlag		
	a [Å]	c [Å]	a [Å]	b [Å]	c [Å]
0,2	3,07	23,2	15,4	3,07	4,60
1	2,82	20,65	13,8	2,82	4,40

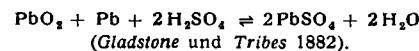
Tabelle 3. Zellabmessungen der $\gamma\text{-NiO}_x(\text{OH})_{2-x}$ -Phase

Der elektrochemische Vorgang bei der Entladung innerhalb der γ -Phase dürfte wie bei der β -Phase eine topochemische Reaktion sein, allerdings nur bis zur unteren Grenze, entsprechend etwa $\text{NiO}_{1,07}$; dagegen kann der Übergang von der unteren Grenze der γ -Phase zum Ni(OH)_2 nicht mehr topochemisch gedeutet werden.

Für den Ladevorgang gilt wohl immer noch die Auffassung von Foerster¹⁴⁾, daß primär $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ gebildet wird. Neuere Beiträge zu diesem Reaktionsmechanismus liegen nicht vor, da das NiO_2 sich dem röntgenographischen Nachweis entzieht.

Blei-Akkumulator

Beim Blei-Akkumulator besteht im geladenen Zustand die positive Elektrode aus Bleidioxyd (PbO_2), die negative aus Blei; als Elektrolyt wird Schwefelsäure verwendet. Bei der Entladung wird auf beiden Elektroden Bleisulfat gebildet. Die Gesamtgleichung läßt sich nach der „Doppelsulfat-Theorie“ formulieren:



Geladene positive Elektroden kann man auf zwei Wegen herstellen:

1. Anodische Korrosion von Blei
2. Oxydation von zweiseitigen Bleiverbindungen.

Der erste Weg wurde von Planté 1859 gefunden und wird noch heute bei den als „Großoberflächenplatten“ bezeichneten Elektroden angewendet. Bei dieser anodischen Oxydation wird zunächst Bleisulfat gebildet, wobei ein Teil der Elektrodenoberfläche abgedeckt wird. Wenn die letzten Poren dieser Deckschicht geschlossen sind¹⁵⁾, steigt das Potential steil an; es werden einige Kristalleime von PbO_2 gebildet, die langsam wachsen und deren Bildung weiterhin der Hauptprozeß ist; daneben wird in steigendem Maße Sauerstoff entwickelt. Bei der nachfolgenden Entladung bleibt die Oberfläche aufgerautet zurück, so daß bei der nächsten Ladung eine größere Menge PbO_2 gebildet werden kann: die Kapazität wächst, aber der metallische Anteil verringert sich, was zu allmäßlicher Zerstörung des Bleikernes im Gitter führt; dadurch wird die Lebensdauer der positiven Elektrode begrenzt.

Um diesen langwierigen Formationsprozeß zu umgehen, stellte Faure (1881) eine Paste aus Schwefelsäure und Bleioxyden her, die in ein Gerüst eingestrichen wird. Als Gerüst dient allgemein ein Gitter aus einer Antimon-Blei-Legierung. Bei der Formation wird das zweiseitige Blei zu PbO_2 oxydiert bzw. zu metallischem Blei reduziert. Für die Herstellung der aktiven Masse wird ein „Bleistaub“ verwendet, der aus Bleioxyd mit Anteilen aus metallischem Blei besteht.

Bleioxyde

Von den Blei-Sauerstoff-Verbindungen sind bekannt PbO , PbO_x (mit $x \approx 1,5$) und PbO_2 , von denen jedes in zwei Modifikationen vorkommt, sowie Pb_3O_4 (Mennige) (vgl. Tabelle 4). Der Zusammensetzung PbO entsprechen das rote und gelbe Oxyd; das erste kristallisiert tetragonal, das zweite rhombisch. Beide zeigen sehr schmale Homogenitätsbereiche. Die rhombische Modifikation ist bei höheren Temperaturen (Umwandlungspunkt $\sim 480^\circ\text{C}$) stabil, entsteht aber bei manchen Reaktionen unterhalb dieser Temperatur als instabile Form (Ostwaldsche Stufenregel). Die als PbO_x bezeichneten braunschwarzen bis ziegelroten Verbindungen entstehen sowohl durch Sauerstoffanlagerung an das rote PbO als auch durch thermischen Abbau von PbO_2 . Die beiden Modifikationen werden als α - und

¹⁴⁾ W. Foerster, Z. Elektrochem. 13, 414 [1907]; 14, 17 [1908].

¹⁵⁾ W. Feitknecht u. A. Gäumann, J. chem. Physics 49, 135 [1952].

Formel	Kristallklasse	Raumgruppen-symbol	Gitterkonstanten [Å]			Zahl der Formeleinheiten/Zelle	Molekül-volumen [Å³]	
			a	b	c			
Pb	kub. flächenz.	Fm3m	4,950	—	—	4	30,5	
PbO (gelb)	rhombisch	Pba	5,489	4,755	5,891	4	36,0	
PbO (rot)	tetragonal	P4/nmm	3,976	—	5,023	2	40,0	
Pb ₃ O ₄	tetragonal	P4/mbc	8,788	—	6,551	4	3×41,6	
α-PbO _x	monoklin	Pa	7,72	10,81	22,92	48	39,6	$\beta = 88,7^\circ$
(x=1,47–1,50)	pseudokubisch	—	5,4	—	—	4	39,5	
β-PbO _x	rhombisch	Pma	7,78	5,49	7,64	8	40,9	
(x=1,50–1,66)	pseudotetrag.	—	5,5	—	5,4	4	40,8	
α-PbO ₂	rhombisch	Pbcn	4,938	5,939	5,486	4	40,0	
β-PbO ₂	tetragonal	P4/mnn	4,937	—	3,378	2	40,9	
PbSO ₄	rhombisch	Pnma	8,45	5,38	6,93	4	79,2	
PbO·PbSO ₄	monoklin	C2/m	13,75	5,08	7,05	4	112	$\beta = 116,2^\circ$
4 PbO·PbSO ₄	monoklin	P2 ₁ /c	14,50	11,68	11,35	8	218	$\beta = 90,4^\circ$
5 PbO·2 H ₂ O	monoklin	—	5,93	4,65	6,36	~ 1	—	$\beta = 105,6^\circ$

Tabelle 4. Kristallbau von Blei, Bleioxyden und basischen Bleisulfaten

β-Form unterschieden und zeigen eine größere Phasenbreite: für β-PbO_x wird x = 1,42 bis 1,50, für die α-Form x = 1,50 bis 1,58 angegeben. Die Kristallstrukturen wurden von Byström¹⁶⁾ aufgeklärt. Beide lassen sich auf eine Unterstruktur mit einer kubischen Zelle (a = 5,4 Å) zurückführen, in der 4 Pb- und 6 O-Atome enthalten sind. Es handelt sich um ein fehlbesetztes CaF₂-Gitter, in dem zwei Punktlagen der O-Atome entlang einer Raumdiagonalen nicht besetzt sind. Von dieser idealisierten Struktur leiten sich die wirklichen Zellen durch geringe Deformation der Blei-Lagen ab. Bei der α-Form resultiert eine sechsfach größere, monokline Zelle, bei der β-Form eine doppelt größere, rhombische Zelle. Mit Säuren zersetzen sich die PbO_x-Phasen in PbO₂ und Salze des zweiwertigen Bleis; aus α-PbO_x entsteht mit Schwefelsäure nur das α-PbO₂ und PbSO₄.

Auch die beiden Modifikationen des PbO₂ werden als α- und β-Form unterschieden. Das β-PbO₂ ist die seit langem bekannte, tetragonale Modifikation vom Rutil-Typ. Die α-Form hat eine rhombische Elementarzelle¹⁷⁾ und wird im Inneren der positiven Elektroden beobachtet. Das α-PbO₂ kann als ein deformiertes Fluoritgitter aufgefaßt werden; die Anionenlagen sind voll besetzt, aber durch Verschiebung aus den idealen Anionenlagen im Fluorit tritt statt der Achterkoordination nur die Koordinationszahl sechs¹⁸⁾ auf, wie auch im β-PbO₂. Die Phasenbreite der beiden PbO₂-Modifikationen dürfte nur sehr gering sein, etwa von PbO_{1,98} bis PbO_{1,95}, die stöchiometrische Zusammensetzung PbO₂ wird nicht erreicht.

Die Mennige, Pb₃O₄, hat nur einen sehr kleinen Homogenitätsbereich. Sie kristallisiert tetragonal und zersetzt sich mit Säuren in β-PbO₂ und Pb(II)-Salze.

Basische Bleisulfate

Bei der Pastenerstellung wird der „Bleistaub“ (tetragonales PbO mit 20% bis 40% Pb) mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Wasser und halbkonzentrierter Schwefelsäure verrührt. Der Schwefelsäureanteil liegt stets unterhalb der stöchiometrischen Menge, die zur Bildung von Bleisulfat notwendig ist, so daß basische Bleisulfate entstehen.

Im Zustandsdiagramm PbO-PbSO₄ sind folgende Verbindungen bekannt: PbO·PbSO₄; 2 PbO·PbSO₄; 4 PbO·PbSO₄ sowie bei Gegenwart von Wasser auch noch 3 PbO·PbSO₄·H₂O. Die Verbindung 2 PbO·PbSO₄ ist nur oberhalb 450 °C beständig, das 3 PbO·PbSO₄·H₂O zersetzt

¹⁶⁾ A. Byström, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 20, Nr. 11, 1 [1935].

¹⁷⁾ A. I. Saslawski, I. D. Kondraschew u. S. S. Tulkatschew, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 75, 559 [1950].

¹⁸⁾ H. Bode u. E. Voss, Z. Elektrochem. 60, 1050 [1956].

sich bei 150 bis 160 °C. Das monobasische Sulfat PbO·PbSO₄, als Mineral Lanarkit genannt, ist in den Pasten nie beobachtet worden. Es bildet sich vielmehr zuerst das 3 PbO·PbSO₄·H₂O, bei Temperaturen über 60 bis 70 °C entsteht daneben das vierbasische Sulfat, gelegentlich unter Verschwinden des dreibasischen Salzes.

Eine Übersicht gibt das pH - Löslichkeitsdiagramm (Abb. 4). Die Sulfation-Aktivität ist für alle Kurven gleich 10⁻⁶ gesetzt, was etwa den Verhältnissen in der Paste entspricht. Kurve 1 gibt die Löslichkeiten von PbO (genauer 5 PbO·2 H₂O) gegenüber HPbO₂²⁻ und Pb²⁺-Ionen wieder. Im Löslichkeitsminimum bei pH = 9,4 sind die Aktivitäten der beiden Ionen gleich, bei höheren

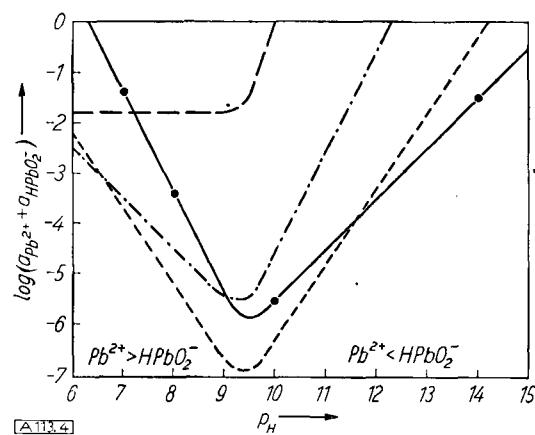


Abb. 4. Löslichkeit-pH-Diagramm basischer Bleisulfate ($a_{SO_4^{2-}} = 10^{-6}$). Kurve 1: —; 2: - - -; 3: - · -; 4: - - -.

Erläuterungen siehe Text

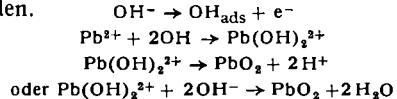
pH-Werten überwiegen die Plumbitionen, unterhalb pH = 9,4 die Blei(II)-Ionen. Kurve 2 gilt für 3 PbO·PbSO₄·H₂O als Bodenkörper. Bei pH = 11,6 sind das tribasische Sulfat und das 5 PbO·2 H₂O im Gleichgewicht, unterhalb dieses pH ist nur noch das basische Sulfat als Bodenkörper vorhanden. Durch Kurve 3 wird die Löslichkeit des PbO·PbSO₄ beschrieben. Bei pH = 6,6 ist das monobasische Salz im Gleichgewicht mit dem tribasischen Sulfat. Da in den Batteripasten aber stets noch Bleioxyd enthalten ist, kann dieses pH-Gebiet nicht erreicht werden. Bei pH = 5,3 befindet sich das monobasische Sulfat mit dem neutralen Bleisulfat im Gleichgewicht; unterhalb dieses pH ist nur das PbSO₄ (Kurve 2) der stabile Bodenkörper.

Formationsprozeß

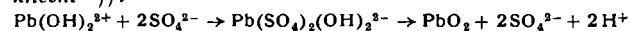
Die pastierten Platten läßt man abstehen und unterwirft sie einem Trockenprozeß. Im Verlauf dieser beiden Vorgänge findet außer der Entfernung des Wassers noch eine Oxydation des im Bleistaub vorhandenen metallischen Bleis bis auf einen kleinen Rest statt. Bei den bisher beschriebenen Prozessen werden positive und negative Elektroden etwa gleichartig behandelt, abgesehen von gewissen Zusätzen in den Mischungen. Bei der nun folgenden Formation entstehen positive und negative Elektroden. Beim Eintauchen der Platten in die Formiersäure bedecken sie sich an der Oberfläche mit einer Schicht von PbSO₄; der Strom geht beim Einschalten an die Gitterstäbe und tritt von dort auf die Massefelder über. Bei der positiven Platte beginnt die Oxydation im Innern an den Stäben und schreitet an die Oberfläche fort. Bei der negativen Elektrode beginnt die Formation zunächst auch an den Stäben.

Das durch Reduktion gebildete Blei durchsetzt bald das gesamte Massefeld, so daß die Formation ziemlich gleichförmig unter Bildung von schwammigem Blei in der Masse verläuft. Bei der positiven Elektrode wird im Innern der Platte vorwiegend die α -Modifikation des PbO_2 , an der Außenseite nur die β -Modifikation gebildet.

Der Übergang vom roten PbO in α - PbO_2 läßt sich, wie aus der engen Verwandtschaft der Kristallstrukturen folgt, im Sinne von *Feitknecht*¹⁵⁾ als topochemische Reaktion ohne Änderung der Raumerfüllung deuten; als Primärprozeß kann angenommen werden, daß die OH^- -Ionen entladen, diese dann im Gitter eingebaut und durch Abgabe von Protonen bzw. Reaktion mit OH^- -Ionen als PbO_2 stabilisiert werden.



Im Gegensatz zu dieser Reaktion tritt beim Übergang von $PbSO_4$ zu β - PbO_2 einer erhebliche Volumenänderung ein: eine topochemische Erklärung für den Reaktionsverlauf scheint nicht möglich. Eine über die Lösung führende Reaktion könnte folgendermaßen formuliert werden (*Feitknecht*¹⁵⁾):



Die Formation der positiven Elektrode erfordert erheblichen Stromaufwand, da neben der Reaktion der aktiven Masse Sauerstoff entwickelt wird. Die Überspannung dieses

Sauerstoffs ist an den beiden PbO_2 -Modifikationen verschieden. Für beide Fälle kann der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Überspannung durch eine *Tafel*-Gleichung wiedergegeben werden, doch beträgt die Neigung der Geraden im Falle des α - PbO_2 51 mV, beim β - PbO_2 121 mV für jede Zehnerpotenz der Stromdichte¹⁶⁾. Diese Daten sind verträglich mit der Auffassung, daß bei einem Durchtrittsfaktor von $1/2$ im ersten Falle für O_2 -Entwicklung ein einwertiges, im zweiten Falle dagegen ein zweiwertiges Ion entladen wird.

Der normale Ladevorgang verläuft insofern anders, als nicht die Oxyde oder basischen Sulfate, sondern das neutrale Bleisulfat oxydiert wird. Auch nach mehreren hundert Ladezyklen ist im Innern der positiven Platte stets noch die α -Form des PbO_2 vorhanden. Diese wird entweder wiedergebildet, weil Kristallkeime zurückgeblieben sind und der Energieinhalt der beiden Formen nicht sehr verschieden ist, oder weil auch beim normalen Ladeprozess im Innern die Bedingung für das Entstehen dieser Modifikation erfüllt ist.

Wir haben hier nur die chemische Seite der Probleme behandelt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß auch andere Faktoren, wie Porengröße und -verteilung, Adsorption, Leitfähigkeit, wirkliche Oberfläche u. a., die Eigenschaften der Elektroden bestimmen können. Für die Eigenschaften der vollständigen Zellen müssen weiter konstruktive Momente und Fragen, die den Elektrolyten sowie die Separatoren betreffen, beachtet werden.

Eingegangen am 21. November 1960 [A 113]

¹⁵⁾ P. Rüetschi u. B. D. Cahan, J. elektrochem. Soc. 105, 369 [1958].

Konstitution und Bildung der Arylsulfonyl-Derivate von Aminoheterocyclen*

Von Dr. H. DORN, Prof. Dr. G. HILGETAG und Prof. Dr. A. RIECHE

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Es wird eine zusammenfassende Darstellung der Arylsulfonierung von α -Amino-N-Heterocyclen gegeben. Konstitution, chemisches Verhalten und Bildungsmechanismus einer Reihe von Mono- und Diarylsulfonyl-Verbindungen werden eindeutig festgelegt, bisherige Unklarheiten bereinigt. Die von den Amino-heterocyclen abhängenden Konstitutionen und die unterschiedlichen Reaktionsfähigkeiten der Amino-heterocyclen werden durch eine Diskussion der Tautomerie der α -Amino-N-Heterocyclen und ihrer Monoarylsulfonyl-Derivate begründet. IR- und UV-Spektroskopie sowie der Mechanismus der Umamidierung von Diarylsulfonyl-Derivaten werden abgehandelt. Die untersuchten Verbindungen sind z.T. als Sulfonamid-Zwischenprodukte technisch wichtig.

- 1. Einleitung
- 2. Konstitution und chemisches Verhalten der Monoarylsulfonyl-Derivate
 - 2.1 Monoarylsulfonyl-Derivate mit $ArSO_2$ am exocyclischen N
 - 2.2 Monoarylsulfonyl-Derivate mit $ArSO_2$ am endocyclischen N
- 3. Konstitution und chemisches Verhalten der Diarylsulfonyl-Derivate
 - 3.1 Technische Bedeutung und Chemie der Diarylsulfonyl-Derivate
 - 3.2 Gemischte Diarylsulfonyl-Derivate zur Konstitutionsbestimmung
 - 3.3 Konstitutionsbestimmung mit IR-Spektren
- 4. Zusammenhang zwischen Struktur der Amine, Bildungsmechanismus und Konstitution ihrer Arylsulfonyl-Derivate
 - 4.1 Primärreaktionen der Arylsulfonierung
 - a) Nucleophiler Charakter des cyclischen Amidinsystems
 - b) Addition von $ArSO_2$ an den endocyclischen N (a_1) oder exocyclischen N (b_1)
 - c) Tautomerie und Elektronenverteilung der Aminoheterocyclen und ihrer Monoarylsulfonyl-Derivate
 - 4.2 Sekundärreaktionen der Arylsulfonierung
 - a) Von a_1 ausgehende Sekundärreaktionen
 - b) Von b_1 ausgehende Sekundärreaktionen
 - c) Umamidierung der Diarylsulfonyl-Derivate

1. Einleitung

Als Arzneimittel zur Bekämpfung bakterieller Infektionen sind heterocyclisch N^1 -substituierte Sulfonamide auch im Zeitalter der Antibiotica von großer Bedeutung. Obwohl schon vor 22 Jahren die ersten Patente^{1,2)} ange-

* Erweiterte Fassung zweier Vorträge: 15. 10. 1959, Symposium für Arzneimittelsynthesen, Weimar (H. Dorn) und 3. 12. 1960, Kolloquium der Chemischen Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin (H. Dorn).

¹⁾ May u. Baker, E. P. 512145 (1937/39); Chem. Zbl. 1940, I, 2504.

²⁾ Ciba, F. P. 848175 (1938/39); Chem. Zbl. 1940, I, 3178; Chem. Abstr. 35, 5512 [1941].

meldet wurden, ist die Entwicklung bis heute nicht abgeschlossen. Die zahlreichen chemischen Arbeiten über heterocyclisch N^1 -substituierte Sulfonamide haben als wichtigste Ziele die Synthese weiterer Vertreter mit neuen pharmakologischen Eigenschaften sowie die Auffindung besserer oder patentumgehender Herstellungsverfahren. Das große medizinische und ökonomische Interesse an diesen Sulfonamiden erweiterte unsere Kenntnisse über die Chemie der Heterocyclen und der Sulfonsäureamide. Die Zahl der grundlegenden chemischen Arbeiten ist im Ver-