

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Theorie des Bleiaccumulators

Dolezalek, Friedrich

Halle a. S., 1901

X. Vorgänge in der offenen Zelle

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:

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

1) Dasselbe besitzt für Elektrolyte bekanntlich nur annähernde Gültigkeit.

Da die Konzentration c_a der äusseren Säure als konstant betrachtet werden kann und auch q und l unabhängig von der Zeit sind, so ist:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \text{konst.} - \text{konst. } c_i \dots \dots \dots (50)$$

Nun steigt innerhalb des Konzentrationsgebietes von 5 bis 50 Prozent. Säure die elektromotorische Kraft fast genau linear mit dem Säuregehalt an und es ist daher nach Gleichung 15 (Seite 28)

$$E = 1,850 + 0,00057 c_i$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = 0,00057 \frac{\partial c_i}{\partial t}$$

und mit Berücksichtigung von Gleichung 50 und 15 ergibt sich:

$$\frac{\partial E}{\text{konst.} - E} = \text{konst. } \partial t$$

Die Integration dieser Gleichung liefert schliesslich für die elektromotorische Kraft zur Zeit t die Beziehung:

$$E_t = E_a - \frac{\rho}{e^{at}} \dots \dots \dots (51)$$

worin E_a , ρ und a Konstante und e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet.

Für $t = \infty$, wird $E_t = E_a$; E_a stellt also die elektromotorische Kraft nach vollständiger Erholung dar, welche durch die Konzentration der äusseren Säure gegeben ist.

Für $t = 0$ wird $E_t - E_a = -\rho$; die Grösse ρ gibt den Wert der Polarisation am Ende der Entladung wieder. Gleichung 51 erlaubt also, aus dem Wert der elektromotorischen Kraft bei Unterbrechung der Entladung, der Säuredichte und einer von dem Bau der Zelle abhängigen Konstanten die elektromotorische Kraft zu jeder beliebigen Zeit nach Stromöffnung zu berechnen.

Die Geschwindigkeit der Erholung ist von Moore¹⁾ eingehend untersucht. Aus der grossen Zahl von Messungen gebe ich in Fig. 12 ein Beispiel wieder. Die ausgezogene Kurve zeigt den Verlauf der Klemmenspannung während der Entladung. Nach Unterbrechung des Stromkreises stieg die Spannung, der punktiert gezeichneten Kurve entsprechend, allmählich wieder auf den Anfangswert von 2,052 Volt. Berechnet man mittels Gleichung 51 die elektromotorischen Kräfte zu verschiedenen Zeiten, so erhält man die in Fig. 12 durch Kreuze gekennzeichneten Werte, welche sich sehr gut an die gemessene Kurve anschliessen. Bei der Berechnung wurde $E_a = 2,052$, $\rho = E_a - E_{t_0} = 0,264$ und $a = 0,883$ gesetzt.

1) Physical Review 4, p. 353. 1897.

Die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Kräften ist abermals ein vortrefflicher Beweis, dass das Abfallen der Klemmenspannung während der Entladung lediglich durch Kon-

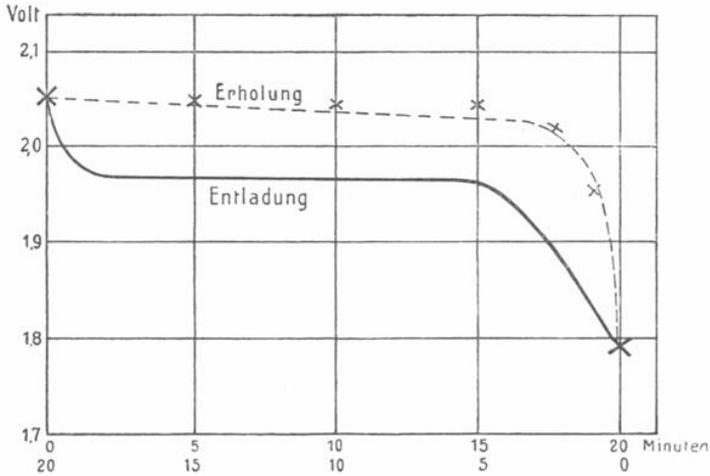


Fig. 12.

zentrationen in der aktiven Masse herbeigeführt wird und nicht etwa einem irreversiblen chemischen Prozess zuzuschreiben ist.

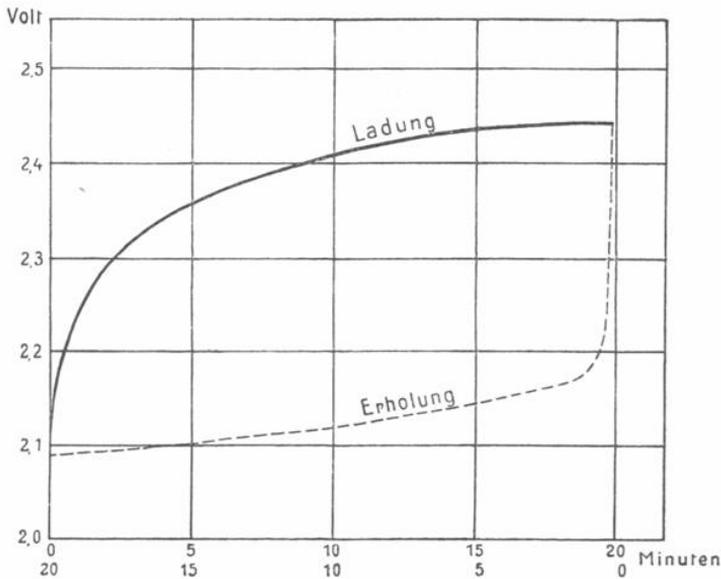


Fig. 13.

Ganz ähnlich wie von einer Erschöpfung durch weitgehende Entladung erholt sich der Accumulator auch von einer Polarisation durch Überladung. Wie Fig. 13 erkennen lässt, zeigt diese Erholung ebenfalls

einen logarithmischen Verlauf; es handelt sich jedoch hier nicht um eine Diffusion von Schwefelsäure, sondern um eine solche von Bleisulfat (vergl. Seite 62). Die obigen Betrachtungen und Gleichungen sind ohne weiteres auch auf diesen Fall übertragbar.

b) Selbstentladung. Überlässt man einen geladenen Accumulator der Ruhe, so beobachtet man, dass die Dichte der Säure langsam abnimmt und die bei der Entladung zu gewinnende Strommenge von Tag zu Tag geringer wird. Diese freiwillige Entladung beträgt bei gutem Zustand der Zelle pro Tag 1 bis 2 Prozent der aufgespeicherten Elektrizitätsmenge, kann jedoch bis 50 Prozent und mehr ansteigen, wenn die Säure Verunreinigungen enthält. Wir wollen zunächst die Ursachen der Selbstentladung der Bleischwammelektrode näher betrachten, da diese für die Praxis die grösste Bedeutung besitzt.

Am verderblichsten für die Bleischwammelektrode ist die Verunreinigung der Accumulatorsäure durch ein stark negatives Metall, wie Platin, Gold u. dgl., da sich dieses auf dem Blei niederschlägt und dann mit dem letzteren ein kurz geschlossenes Lokalelement bildet, was bewirkt, dass der Bleischwamm unter starker Wasserstoffentwicklung in Sulfat übergeht. Eine derartige Selbstentladung kann natürlich nur ein Metall hervorrufen, welches elektronegativer als Blei ist. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Potentialdifferenz eines Metalles gegen eine Lösung im Sinne der Nernst'schen Theorie nicht nur von der Natur des Metalles allein, sondern im hohen Grade auch von der Konzentration der Metallionen in dem umgebenden Elektrolyten abhängig ist. Blei verhält sich daher in Accumulatorsäure wegen der geringen Konzentration der Bleiionen etwa ebenso so stark elektropositiv wie Cadmium in Cadmiumsulfatlösung, es vermag also in Schwefelsäure z. B. auch Nickel, Kobalt und selbst Eisen auszufallen, wozu es in Lösungen leicht löslicher Bleisalze nicht fähig ist; ein Umstand der meist übersehen wird.

Ferner ist zu beachten, dass der entstehende Lokalstrom und damit auch die Selbstentladung erst dann einen praktisch in Betracht kommenden Wert annehmen kann, wenn auch die Wasserstoffentwicklung an dem gefällten Metall leicht erfolgt. Nun haben die neueren Untersuchungen von Nernst und Caspari¹⁾ gezeigt, dass die elektrolytische Wasserstoffentwicklung an einer Metallfläche durchaus nicht reversibel²⁾ erfolgt, sondern dass zur Bildung von Wasserstoffblasen eine bedeutende Überspannung erforderlich ist, welche für die verschiedenen Metalle ganz verschiedene Werte besitzt. Nach diesen Untersuchungen sind zur Ent-

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. XXX 1899, H. 1, S. 89.

2) d. h. bei dem Potential Null gegen eine Wasserstoffelektrode gemessen.

wicklung von Wasserstoffblasen an den verschiedenen Metallen die folgenden gegen eine Wasserstoffelektrode¹⁾ gemessenen Spannungen nötig.

Pt, platinirt.	0,005 Volt	Pd	0,46 Volt
Au	0,02 „	Cd	0,48 „
Fe	0,08 „	Sn	0,53 „
Pt, blank	0,09 „	Pb	0,64 „
Ag	0,15 „	Zn	0,70 „
Ni	0,21 „	Hg	0,78 „
Cu	0,23 „		

Nun beträgt nach den in Tabelle 8 (Seite 42) wiedergegebenen Messungen die Spannungsdifferenz einer Bleischwammplatte gegen eine Wasserstoffelektrode in Schwefelsäure von der gebräuchlichen Konzentration 0,33 Volt, es können daher alle Metalle, deren Entwicklungsspannungen für Wasserstoff kleiner als 0,33 Volt sind, eine Selbstentladung der Bleielektrode herbeiführen, alle übrigen jedoch nicht. Es sind daher von den obigen Metallen nur die links stehenden für den Accumulator gefährlich, während die rechts stehenden ohne jede Gefahr in die Säure gebracht werden können, obgleich sie teilweise, wie Zinn, Quecksilber und Palladium erheblich edler als Blei sind. Im Gegenteil kann sogar ein wenig Quecksilber vorteilhaft wirken, indem es sich mit dem Blei legiert und infolge der hierdurch vergrößerten Wasserstoff-Entwicklungsspannung des Bleies die freiwillige Auflösung bedeutend verzögert.

Die Intensität des entstehenden Lokalstromes, d. h. die Geschwindigkeit der Selbstentladung, ist natürlich nach obigen Spannungswerten für Platin am grössten und für Kupfer am kleinsten, wie auch die praktische Erfahrung längst gezeigt hat.

Eine ausführliche Untersuchung über die durch metallische Verunreinigungen bewirkte Selbstentladung von Accumulatoren ist von Kugel²⁾ ausgeführt. Bei dieser Gelegenheit angestellte spektralanalytische und chemische Untersuchungen von Kayser und Ost zeigten, dass Platin als Verunreinigung noch in dem Verhältnis von 1:1000000 im stande ist, eine schnelle Selbstentladung der negativen Platten hervorzurufen. Sehr auffallend ist auch die Beobachtung von Kugel, dass Metalle, welche allein nur eine schwache Wirkung hervorrufen, eine starke Selbstentladung herbeiführen können, wenn sie zu mehreren gleichzeitig in der Säure vorhanden sind. Eine Erklärung für diese Beobachtung lässt sich zur Zeit noch nicht geben.

Für die Praxis von Bedeutung ist vorzüglich die durch Platin hervergebrachte Selbstentladung, da diese sehr leicht vorkommt, wenn Schwefelsäure verwandt wird, welche in Platinkesseln eingedampft wurde.

1) Platinirtes Platinblech mit Wasserstoff gesättigt.

2) Elektrotechn. Zeitschr. 13, p. 9 u. 16. 1892.

Von dieser schädlichen Wirkung des Platins kann man sich leicht überzeugen, indem man in eine geladene Zelle ein wenig Platinchloridlösung zugiesst; sehr bald beginnen dann die negativen Platten Wasserstoffgas zu entwickeln und sind in kurzer Zeit vollkommen entladen.

Derartige mit Platin verunreinigte Platten sind auf keine Weise wieder brauchbar zu machen, alle übrigen metallischen Verunreinigungen werden jedoch, falls sie nur spurenweise vorhanden, bei längerem Gebrauch der Zelle wieder unwirksam, vermutlich dadurch, dass sie sich mit dem Blei allmählich legieren.

Man erkennt das Vorhandensein metallischer Verunreinigungen daran, dass die negativen Platten nach Unterbrechung des Ladestromes noch weiter Gas entwickeln.

Wir wollen uns jetzt der Selbstentladung der positiven Elektrode zuwenden. Diese erfolgt im allgemeinen bedeutend langsamer als diejenige der Bleischwammelektrode und ist daher für die Praxis von geringer Bedeutung. Metallische Verunreinigungen sind natürlich auf das Bleisuperoxyd ohne Einfluss, da sie von demselben nicht gefällt werden. Von Interesse ist hier nur eine Art von Selbstentladung, welche von Gladstone und Tribe eingehend untersucht ist und mit dem Namen „Lokalaktion“ belegt wurde. Dieselbe beruht darauf, dass das Superoxyd mit dem unterliegenden Bleikern eine kurz geschlossene Zelle bildet, wodurch sowohl Superoxyd wie Bleikern in Sulfat verwandelt werden. Diesem Angriff des Superoxydes auf die Bleiunterlage ist die allmähliche Zerstörung der letzteren zuzuschreiben. Die auf solche Weise zu stande kommende Selbstentladung erreicht jedoch nur bei Zellen mit dünner Superoxydschicht (namentlich Planté-Zellen) eine praktisch in Betracht kommende Grösse.

Ausser auf die besprochenen Weisen, kann die Selbstentladung einer Zelle auch noch durch Verunreinigungen herbeigeführt werden, welche leicht oxydierbar sind und dann als Sauerstoffüberträger von Anode zur Kathode wirken können. Hierher gehören vornehmlich alle Metallsalze, welche in mehreren Oxydationsstufen auftreten. Ist z. B. in der Zelle ein Eisensalz vorhanden, so wird dasselbe an der Superoxydelektrode zu Ferrisalz oxydiert werden, hierauf zur Bleischwammelektrode diffundieren und dort unter Sauerstoffabgabe wieder in Ferrosalz übergehen, welches dann wieder an der Anode neuen Sauerstoff aufzunehmen vermag u. s. w.

Ein anderes derartiges Beispiel hat v. Knorre¹⁾ untersucht; es war dies die Selbstentladung, welche Mangansalze im Accumulator hervorrufen. Manganverbindungen finden sich häufig als Verunreinigung in der Bleiglätte oder werden auch wohl absichtlich der Paste zugesetzt. Ihre

1) Zeitschr. f. Elektrochem. III, p. 662. 1897.

schädliche Wirkung beruht darauf, dass sich an der Superoxydelektrode Übermangansäure bildet, welche nach dem Bleischwamm hinüber diffundiert und dort den disponibelen Sauerstoff abgibt. Die Verwendung von Mangansalzen ist daher zu verwerfen; zumal auch ein günstiger Einfluss auf die aktive Masse nicht vorhanden zu sein scheint.

Weitere Elektrizitätsverluste werden sicher im Accumulator auch dadurch hervorgerufen, dass sich die Säure in der Nähe der Elektroden mit Sauerstoff, bezw. Wasserstoff sättigt, welche Gase nach der gegenüberliegenden Elektrode diffundieren, dieselben oxydieren bezw. reduzieren und so eine Selbstentladung der Zelle herbeiführen. Selbstverständlich bewirkt auch der Luftsauerstoff eine allmähliche Oxydation (Entladung) des Bleischwammes, ein Vorgang welcher bekanntlich bei freien Luftzutritt sehr schnell und unter starker Erwärmung des Bleischwammes erfolgt.

Die zuletzt besprochenen Arten der Selbstentladung vermögen jedoch nur geringe Stromverluste hervorzurufen, da sie an langsam verlaufende Diffusionsvorgänge gebunden sind, daher praktisch von wesentlich geringerer Bedeutung als die oben erwähnten sind.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Säuredichte von grossem Einfluss auf die Geschwindigkeit der Selbstentladung der Bleischwamm-elektrode ist. Bei der freiwilligen Entladung wird an den Verunreinigungen Wasserstoff entwickelt; dieselben spielen also die Rolle von Wasserstoffelektroden und die Selbstentladung muss daher gemäss den in Tabelle 8 (Seite 42) enthaltenen elektromotorischen Kräften mit der Säurekonzentration stark ansteigen. Bei sehr konzentrierter Säure übersteigt die elektromotorische Kraft der Kombination $\text{Pb}-\text{H}_2$ den Wert der Entwicklungsspannung für Wasserstoff an einer Bleifläche von 0,64 Volt (siehe obige Zusammenstellung); in konzentrierter Säure muss sich daher auch das reinste Blei unter starker Wasserstoffentwicklung von selbst lösen, was durch die Erfahrung bekanntlich bestätigt wird.

Messungen über die Geschwindigkeit der Selbstentladung bei verschiedenen Säuredichten liegen noch nicht vor, doch hat die Accumulatorenpraxis das mit obigem übereinstimmende Resultat ergeben, dass die Selbstentladung mit der Säuredichte ausserordentlich stark ansteigt.

c) Sulfatisierung. Versucht man einen Accumulator, welcher längere Zeit im entladenen Zustand gestanden hat, wieder aufzuladen, so beobachtet man, dass der innere Widerstand ausserordentlich angewachsen ist; erst nachdem einige Zeit der Ladestrom durch das Element geflossen ist beginnt der Widerstand wieder abzunehmen, um sich langsam im Verlaufe der Ladung dem normalen Wert zu nähern. Eine Kapazitätsprobe lehrt, dass die Kapazität der Zelle stark gelitten hat. Das Stehen im entladenen Zustand ist dem Accumulator also ausserordentlich schädlich gewesen und es erfordert mehrere Ladungen, Ent-

ladungen und Überladungen, um denselben wieder auf seine frühere Leistungsfähigkeit zu bringen. Ist die Entladung sehr vollständig gewesen und hat sich die Zelle mehrere Wochen in diesem Zustand befunden, so ist es nur mit einem sehr grossen Aufwand an elektrischer Energie möglich, die kranken Platten wieder gebrauchsfähig zu machen, so dass es meist billiger ist, dieselben durch neue zu ersetzen.

Beobachtet man die Platten eines stark entladene und der Ruhe überlassene Accumulators genauer, so bemerkt man, dass ihre Farbe allmählich immer heller wird. Nach mehreren Tagen treten an einzelnen Stellen kleine weisse Flecke auf, welche sich von Tag zu Tag vergrössern, so dass nach mehreren Wochen die ganzen Platten mit einem weissen Überzug bedeckt erscheinen.

Eine genaue Prüfung dieses Überzuges lehrt, dass derselbe aus reinem Bleisulfat besteht; man hat daher die geschilderte, für den Accumulator so verderbliche Erscheinung mit dem schlecht gewählten Namen der „Sulfatisierung der Platte“ belegt.

Nun haben wir in den obigen Kapiteln gesehen, dass sich bei jeder normalen Entladung auf beiden Elektroden Bleisulfat bildet, welches sich ohne die geringste Schwierigkeit bei der Ladung in Superoxyd und Blei zurückverwandeln lässt. Diese Thatsache scheint auf den ersten Blick mit den Erscheinungen der sogenannten Sulfatisierung im Widerspruch zu stehen; man hat daher mehrfach angenommen, dass sich bei der normalen Entladung das Bleisulfat in einer allotropen Modifikation des gewöhnlichen Sulfates bildet, welches sich erst nach längerer Zeit in das letztere umwandelt und die Erscheinungen der Sulfatisierung bewirkt. Nun kennen wir aber weder vom Bleisulfat noch von einem andern ähnlich konstituierten Salze derartige Modifikationen; die Annahme eines solchen Sulfates ist daher vollkommen willkürlich und ist ausserdem zur Erklärung der vorliegenden Erscheinung durchaus nicht erforderlich.

Die Sulfatisierung kann sehr einfach, wie von Elbs¹⁾ dargethan wurde, in folgender Weise erklärt werden. Bei der Entladung des Accumulators wird auf jedem Blei- bzw. Superoxydteilchen eine dünne und mit Säure durchtränkte Schicht sehr fein verteilten Bleisulfates gebildet. Bleibt der Accumulator in diesem Zustand stehen, so ist er kleinen Temperaturschwankungen ausgesetzt, welche bewirken, dass sich das Sulfat zu grösseren, isolierenden Krystallkrusten zusammenballt. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Löslichkeit des Sulfates stark zu, es werden daher die kleinsten vorhandenen Krystalle vollkommen in Lösung gehen. Bei einer darauf folgenden langsamen Abkühlung werden alsdann die noch vorhandenen Krystalle an Grösse zunehmen, so dass die Temperaturschwankungen ein stetiges Wachsen der grossen Krystalle auf

1) Die Accumulatoren, S. 40. 1896.

Kosten der kleinen zur Folge haben, wodurch schliesslich die aktive Masse mit einer undurchdringlichen Schicht von Sulfatkrystallen bedeckt wird. Auch die grössere Löslichkeit der kleinen Krystalle wirkt in gleichem Sinne (vergl. Ostwald, Analytische Chemie). Die Erhöhung des inneren Widerstandes, welche auf diese Weise zu stande kommt, kann man häufig auch bei anderen mit festen Salzen arbeitenden Elementen, namentlich bei Clark- und Weston-Elementen, beobachten.

Das Wachsen der Sulfatschicht bewirkt natürlich auch, dass die Farbe der darunter liegenden aktiven Masse immer mehr verdeckt wird

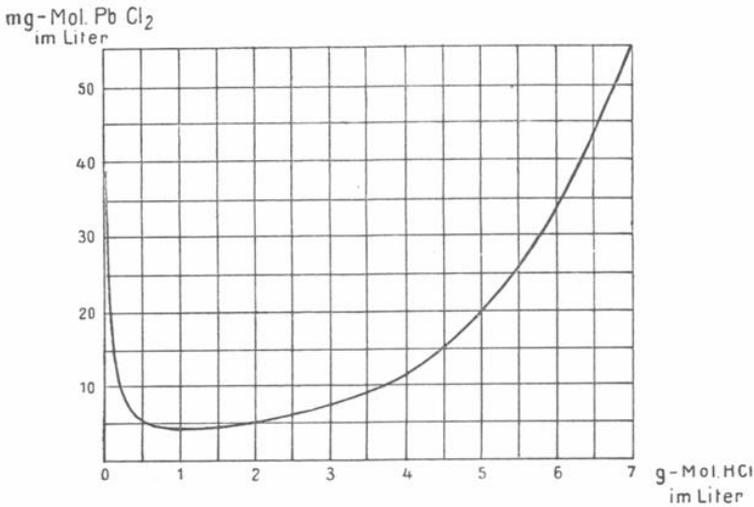


Fig. 14.

und die Platten eine weisse Farbe annehmen. Selbstverständlich sind auch die grösseren Sulfatkrystalle bei der geringen Löslichkeit des Bleisulfates der Wirkung des Ladestromes nicht so zugänglich als fein verteilte, mit leitenden Blei- bzw. Superoxydteilchen durchsetzte Sulfatmassen.

Wir wollen jetzt die Bedingungen zu ermitteln suchen, durch welche sich die störende Sulfatisierung möglichst vermindern lässt.

Wie durch die Erfahrungen der Accumulatorenfabriken und durch Messungen von Heim erwiesen ist, nimmt die Sulfatisierung mit der Säuredichte schnell zu. Diese Thatsache ist nach dem obigen sehr begreiflich. Offenbar muss die Geschwindigkeit der Umkrystallisierung mit der Löslichkeit des Sulfates ebenfalls stark ansteigen, nun nimmt die Löslichkeit eines Bleisalzes bei Zusatz einer gleichionigen Säure zwar zunächst ab, bei weiterem Zusatz steigt sie jedoch wieder, indem die Säure mit dem Salz komplexe Verbindungen eingeht.

In Fig. 14 sind beispielsweise die Löslichkeiten von Bleichlorid in Wasser bei Zusatz verschiedener Mengen von Salzsäure wiedergegeben,

welche kürzlich von v. Ende¹⁾ sehr exakt bestimmt sind. Die Löslichkeit des Bleichlorides erreicht bei etwa 1 normaler Säure ein Minimum, um

Tabelle 15.

Säuredichte	% H ₂ SO ₄	Pb SO ₄ in Grammen pro Liter	Temperatur	Beobachter
1,000	0	0,042	11 °C.	Fresenius
1,000	0	0,046	18 °C.	F. Kohlrausch u. Rose
1,00	ca. 1	0,027	—	Fresenius
1,22	29	0,012	—	Gladstone und Hibbert
1,54	64	0,046	—	Kolb
1,79	86	0,197	—	Kolb
1,84	99	0,72	—	Kolb

bei weiterem Säurezusatz schnell wieder zu wachsen und zwar bis auf den vierfachen Betrag der Löslichkeit in reinem Wasser.

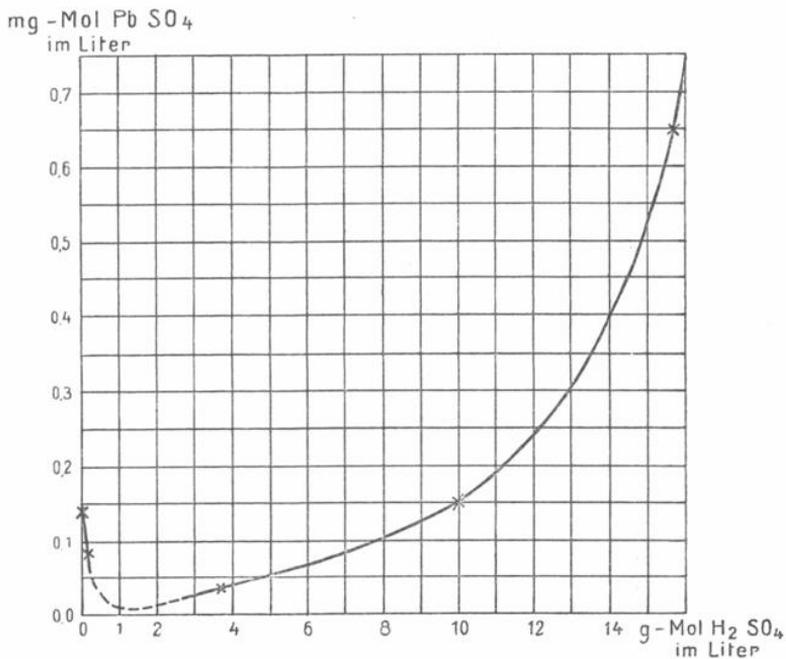


Fig. 15.

Für Bleisulfat ist die Löslichkeitskurve in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration leider noch nicht bestimmt worden; ich habe in der Litteratur nur die in Tabelle 15 wiedergegebenen Angaben auffinden können.

1) Inaug.-Diss. Göttingen 1899.

Die graphische Darstellung dieser Werte zeigt (Fig. 15) einen der Löslichkeitskurve des Bleichlorides ganz ähnlichen Verlauf.

Dieselbe kann natürlich keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, da die Werte verschiedenen Beobachtern entnommen sind, und es bleibt eine für Theorie wie Praxis des Accumulators gleich verdienstvolle Aufgabe, diese Kurve (namentlich ihren punktiert gezeichneten Teil) möglichst genau festzustellen.

Soviel aus den vorliegenden Messungen zu entnehmen ist, scheint das Minimum der Löslichkeit des Bleisulfates und daher dasjenige der Sulfatisierung bei etwa 1,5 g-Mol H_2SO_4 (13 bis 14% H_2SO_4) zu liegen. Dieses würde vorzüglich mit den Beobachtungen von Heim übereinstimmen, wonach zur dauernden Erhaltung der Kapazität einer Zelle es am zweckmässigsten ist, dieselbe mit Säure von 16% H_2SO_4 zu füllen, gemessen im normal entladenen Zustand. Bei einer Säure von 5 g-Mol H_2SO_4 (38%) hat die Löslichkeit bereits den zehnfachen Betrag und bei einem Gehalt von 15 g-Mol (83%) den hundertfachen Betrag derjenigen bei 14 Prozent. Säure erreicht.

Es erhellt hieraus, wie ausserordentlich stark die Sulfatisierung von der Säuredichte beeinflusst wird und wie schädlich es ist, einen entladenen Accumulator in zu starker oder zu schwacher Säure längere Zeit stehen zu lassen.

XI.

Der innere Widerstand.

Der innere Widerstand¹⁾ des Bleiaccumulators ist dank dem guten Leitvermögen der Schwefelsäure äusserst gering, er beträgt selbst bei den kleinsten gebräuchlichen Formen (Accumulatoren für Messzwecke) nur einige Hundertstel Ohm und fällt bei grösseren Zellen bis auf wenige Zehntausendstel Ohm herab. Der hierdurch verursachte Spannungsverlust ist demzufolge ebenfalls gering und beläuft sich bei der zulässigen maximalen Stromdichte auf wenige Hundertstel Volt, so dass der durch Joule'sche Wärme in der Zelle bedingte Energieverlust nur etwa 5 bis 2 Proz. der gesamten Leistung des Accumulators ausmacht. Der innere Widerstand ist also praktisch von geringer Bedeutung, zumal es vollkommen ausgeschlossen erscheint, einen Accumulator mit wesentlich kleinerem Widerstand herzustellen. Trotzdem besitzt natürlich die genaue Untersuchung dieser Grösse und namentlich ihre Veränderung bei Stromdurchgang grosses theoretisches Interesse.

1) Über Messungsmethoden desselben vergleiche das Schlusskapitel.