

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Theorie des Bleiaccumulators

Dolezalek, Friedrich

Halle a. S., 1901

XI. Der innere Widerstand

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.

Dolezalek, Theorie des Bleiaccumulators.

Die einwandfreiesten Untersuchungen auf diesem Gebiet verdankt man Haagn,¹⁾ welcher mittels einer von Nernst angegebenen Methode den inneren Widerstand des Bleiaccumulators sowohl im offenen Zustand als auch bei verschiedener Strombeanspruchung untersucht hat.

Zunächst prüfte Haagn, ob die Stromstärke bei einer bestimmten Phase der Ladung oder Entladung einen Einfluss auf den inneren Widerstand ausübt. Zu diesem Zweck wurde ein kleiner Accumulator (Pollak) von ungefähr 2 Amp.-Std. Kapazität entladen bis auf 1,7 Volt und dann verschiedene Stromstärken entnommen. Es ergab sich dabei:

Stromstärke in Ampère	Widerstand in Ohm
0	0,0422
0,1	0,0421
0,2	0,0423
0,48	0,0423
0,65	0,0423
1,0	0,0423
0	0,0422

Der Widerstand ist also von der Stromintensität so gut wie vollkommen unabhängig. Das gleiche Resultat wurde bei halber Entladung

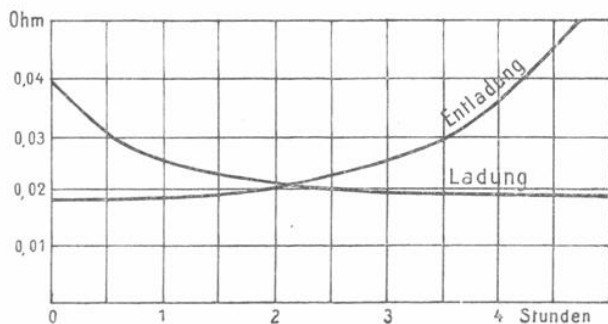


Fig. 16.

des Accumulators erhalten und zwar betrug der Widerstand konstant 0,0187 Ohm, war also etwa halb so gross. Diese Messungen zeigen bereits, dass der Widerstand im Verlaufe der Entladung ansteigt. Noch deutlicher geht dies aus Fig. 16 hervor, welche die Widerstandsänderung der gleichen Zelle während der Entladung mit 0,65 Amp. darstellt.

Während der Ladung geht der Widerstand in gleicher Weise zurück, wie er bei der Entladung gestiegen ist, was ein Blick auf die zweite Kurve der Fig. 16 lehrt, welche sich auf Ladung mit 0,52 Amp. bezieht. Dieses Verhalten des Widerstandes bei Ladung und Entladung hat Haagn

1) Inaugural-Dissertation, Göttingen 1897. Zeitschr. f. physikal. Chem. XXIII, Heft 1. 1897.

auch bei Zellen anderer Konstruktion gefunden, dasselbe ist also typisch für den Bleiaccumulator.

Die Abnahme des Widerstandes bei der Ladung und die Zunahme desselben während der Entladung ist zuerst von Hallwachs¹⁾ aufgefunden und später von Häberlein²⁾ und Boccali³⁾ gleichfalls beobachtet worden. Die Messungen von Hallwachs, welche nach der Methode von F. Kohlrausch mittels Wechselstrom und Telephon ausgeführt wurden, sind in Tabelle 16 enthalten.

Tabelle 16.

Ladung		Entladung	
Zeit in Stunden	Widerstand in Ohm	Zeit in Stunden	Widerstand in Ohm
0	0,30	0	0,008
0,5	0,03	2	0,01
1	0,02	4	0,012
2	0,01	10	0,09
4	0,008	13	0,25

Die Änderungen des Widerstandes sind hier erheblich grösser als bei den Haagn'schen Messungen, was sich vermutlich dadurch erklärt, dass bei dem älteren Element, welches Hallwachs benutzte, der Kontakt zwischen aktiver Masse und Träger nicht so vollkommen war, wie bei den jetzigen Plattenkonstruktionen; auch wurde bei den Untersuchungen von Hallwachs die Zelle erheblich stärker entladen.

Die Messungen von Häberlein sind mehr qualitativer Natur. Boccali hat an einer grossen Zelle nach einer später zu erörternden Methode folgende Widerstandswerte während der Ladung und Entladung erhalten, gemessen bei geschlossenem Stromkreis.

Ladung		Entladung	
nach 2 Stunden	0,0017 Ω	zu Anfang	0,0022 Ω
„ 4 „	0,0015 „	nach 1 Stunde	0,0025 „
„ 5 „	0,0022 „	„ 3 „	0,0028 „
„ 6 „	0,0024 „	„ 4 „	0,0030 „

Diese Messungen stimmen mit den Resultaten von Hallwachs und Haagn im allgemeinen überein. Boccali findet jedoch, dass am Schluss der Ladung mit dem Beginn der Gasentwicklung auch der anfangs gefallene Widerstand wieder ansteigt. Haagn hat eine derartige Widerstandserhöhung nicht beobachtet, dieselbe ist jedoch sehr plausibel, da an gasenden Elektroden meist eine Widerstandsvermehrung wahr-

1) Wied. Ann. 22, p. 95. 1884.

2) Wied. Ann. 31, p. 402. 1887.

3) Elektrotechn. Zeitschr. 1891, p. 51.

genommen wird; vermutlich ist bei den Untersuchungen von Haagn die Überladung nicht hinreichend lange fortgesetzt worden.

Die Ursache für die Abnahme des inneren Widerstandes bei der Ladung und Zunahme bei der Entladung ist natürlich vorzüglich darin zu erblicken, dass bei der Entladung der Zelle die leitenden Blei- und Superoxydteilchen immer dichter mit einer Schicht von nicht leitendem Bleisulfat bedeckt werden. Ausserdem bewirkt natürlich auch das Sinken der Säuredichte während der Entladung ein allmähliches Ansteigen des Widerstandes; desgleichen beeinflussen auch die an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen der Säure den Widerstand im gleichen Sinne.

Dass jedoch die Konzentrationsänderungen an den Elektroden nur einen geringen Einfluss auf den Widerstand der Zelle ausüben, beweist ein Vergleich der Widerstandsänderung bei langsamer und schneller Entladung, welcher von Haagn ausgeführt wurde und in nachstehenden Zahlen enthalten ist.

Bei schneller Entladung (0,65 Amp.)	Bei langsamer Entladung (0,27 Amp.)
0,0177 Ohm	0,0165 Ohm
0,0184 "	0,0171 "
0,0193 "	0,0181 "
0,0213 "	0,0206 "
0,0261 "	0,0251 "
0,0516 "	0,0475 "

Die angegebenen Widerstandswerte beziehen sich in beiden Reihen auf die gleiche Anzahl entnommener Ampère-Stunden. Bei der langsamen Entladung sind die Widerstände infolge der geringen Abnahme der Säurekonzentration an den Elektroden durchgehend ein wenig kleiner als bei der schnellen Entladung.

Es bleibt jetzt noch die Frage zu erörtern, wie sich die Widerstandsänderungen auf die beiden Elektroden verteilen. Hierüber hat Haagn gleichfalls Messungen ausgeführt, indem er die einzelnen Elektroden gegen amalgamierte Zinkplatten entlud und gleichzeitig den Widerstand der Kombination bestimmte. Die angegebenen Werte lassen jedoch deutlich erkennen, dass die Messungen durch Widerstandsänderungen an der Zinkelektrode stark beeinflusst sind und daher keinen sicheren Schluss auf die einzelnen Elektroden zulassen; ich nehme daher von einer Wiedergabe derselben Abstand. Es bleibt eine dankbare Aufgabe, die Widerstandsänderungen der einzelnen Elektroden bei Stromdurchgang gegen eine dritte, jedoch stromlose Elektrode zu untersuchen.