universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Theorie des Bleiaccumulators

Dolezalek, Friedrich

Halle a. S., 1901

XII. Kapazität

urn:nbn:at:at-ubi:2-6384

XII.

Kapazität.

a) Allgemeines. Unter Kapazität eines elektrischen Sammlers versteht man die Strommenge (z. B. ausgedrückt in Amp.-St.), welche man demselben bis zur völligen Erschöpfung entnehmen kann. Bei der Entladung mit sehr schwachen Strömen ist diese natürlich nach dem Faraday'schen Gesetz durch das Gewicht der aktiven Masse bestimmt, indem 3,86 g Bleischwamm und 4,45 g Bleisuperoxyd bei Umwandlung in Sulfat eine Strommenge von 1 Amp.-Std. zu liefern vermögen. Diese ideale Kapazität wird in der Praxis jedoch niemals erreicht, da bei der Entladung mit stärkeren Strömen die Spannung der Zelle infolge der Verarmung des Elektrolyten an Säure (vergl. Kap. VIII) bereits auf Null herabfällt, wenn noch ein grosser Überschuss an wirksamer Masse vorhanden ist.

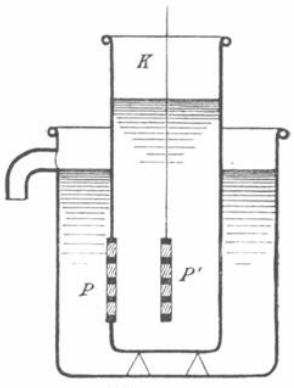

Fig. 17.

Bei den gebräuchlichen Stromdichten der Entladung wird daher nur ein geringer Bruchteil der aktiven Masse zur Stromlieferung ausgenützt. Ausserdem ist es in der Praxis auch nicht möglich, den Accumulator gänzlich zu entladen, da der Strom mit konstanter Spannung in die Nutzleitung entsandt werden muss und auch eine völlige Entladung für die Zelle sehr nachteilig wäre. Man ist daher gezwungen, die Entladung bei Beginn des schnellen Spannungsabfalles (vergleiche Fig. 7) abzubrechen und ist übereingekommen, unter Kapazität eines Sammlers in technischem Sinn diejenige Elektrizitätsmenge (ausgedrückt in Amp.-Std.) zu verstehen, welche derselbe zu liefern vermag, bis seine Klemmenspannung um $^1/_{10}$ des Anfangswertes, d. h. also z. B. von 2 auf 1,80 Volt, oder von 1,96 auf 1,77 Volt, gefallen ist.

Der Umstand, dass man nur einen Bruchteil der aktiven Masse zur Stromlieferung auszunützen vermag, ist, wie bereits aus den Erörterungen der Kap. VIII u. IX hervorgeht, dadurch verursacht, dass bei der Entladung mit stärkeren Strömen die Säure nicht genügend schnell in das Innere der aktiven Masse nachzudringen vermag. Dass es sich hier vornehmlich um einen Säuremangel handelt, beweist auch vortrefflich folgender von Liebenow[1]) angestellter Versuch.

Liebenow lötete in einen Bleikasten K (Fig. 17) eine negative Accumulatorenplatte P (Gitterplatte) als Fenster dichtschliessend ein. In

1) Zeitschr. f. Elektrochem. IV, p. 61. 1897.

den Kasten wurde hierauf eine Superoxydplatte P' eingehängt, sodann der erstere in einen grösseren Behälter gestellt und in beide Gefässe gleich hoch Säure eingefüllt. Die Platte wurde nun mit konstantem Strom von 8 Amp. entladen und ihre Kapazität durch Messung der Potentialdifferenz gegen Zink ermittelt. Es ergab sich eine Kapazität von 14,4 Amp.-Std. Nach erneuter Ladung wurde nun bei der zweiten Entladung das Niveau der Säure im Kasten K beträchtlich höher gehalten, so dass dauernd Säure durch die Platte hindurch gepresst wurde. Die Kapazität war jetzt 41,6 Amp.-Std., also fast dreimal so gross.

Auch die in Kap. X erörterte Erscheinung der Erholung des Accumulators zeigt deutlich, dass die geringe Kapazität durch eine Verarmung

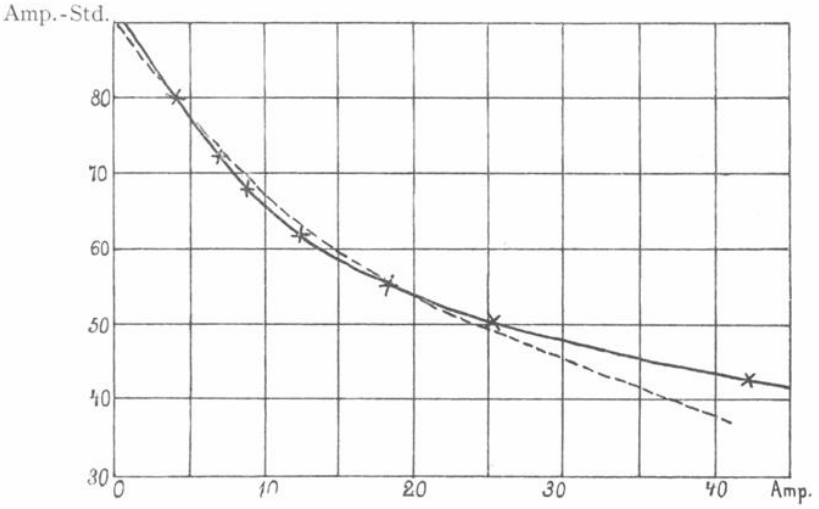

Fig. 18.

an Säure in der Elektrodenmasse herbeigeführt wird. Dieser Umstand bewirkt auch, dass die Kapazität ausserordentlich stark mit der Intensität des Entladestromes abnimmt, sowie durch Säuredichte, Elektrodenstärke und Temperatur stark beeinflusst wird. Wie wir Seite 68 sahen, sind die Konzentrationsänderungen an der Superoxydelektrode erheblich grösser als an der Bleischwammelektrode. Hieraus folgt, dass die Kapazität der Superoxydplatte geringer sein muss als die einer aus gleicher Paste formierten Schwammplatte, wie dies die Entladekurven der Fig. 11 (Seite 70) erkennen lassen. Wir wollen im folgenden diese Variationen der Kapazität und die Ursachen derselben im einzelnen näher betrachten.

b) Einfluss der Stromstärke der Entladung. Die starke Abnahme der Kapazität eines Sammlers mit zunehmender Intensität des Entladestromes zeigt die ausgezogene Kurve der Fig. 18[1]) und zwar sind

1) Den Messungen von C. Liebenow entnommen. Zeitschr. f. Elektrochem. IV, p. 61. 1897.

als Abscissen die Stromstärken in Amp. und als Ordinaten die zugehörigen Kapazitäten in Amp.-Std aufgetragen. Eine Erhöhung der Entladungsintensität von 4 auf 40 Amp. vermindert die Kapazität bereits auf den halben Wert.

Zur schnellen annähernden Berechnung der Kapazität bei einer bestimmten Beanspruchung sind verschiedene empirische Formeln angegeben worden, welche mit mehr oder weniger grosser Annäherung den Verlauf der Kapazitätskurve darstellen und für praktische Berechnungen der Leistungsfähigkeit eines Sammlers von Bedeutung sind. Schröder[1]) fand, dass die Kapazitäten der Accumulatoren der Hagener Fabrik sich bei schneller Entladung annähernd wiedergeben lassen durch die Gleichung:

$$K \cdot \sqrt[3]{J^2} = m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (52)$$

worin K die Kapazität, J die Stromstärke der Entladung und m eine der betreffenden Zelle charakteristische Konstante bedeutet.

Diese Formel hat vor den folgenden den Vorzug, dass sie nur eine Konstante enthält und man daher nur eine Kapazitätsprobe auszuführen braucht, um die Kapazitätskurve zeichnen zu können. Sie gilt jedoch nur für ein beschränktes Intervall von J, welches allerdings in der Praxis selten überschritten wird, so dass hierdurch die Brauchbarkeit der Formel wenig beeinträchtigt wird. Für schwächere Entladungsströme ergiebt sie jedoch total unrichtige Werte, indem sie bei gegen Null konvergierenden Beträgen von J unendlich grosse Kapazitäten liefert. Liebenow[2]) hat daher für langsame Entladungen die Schröder'sche Formel ersetzt durch die Gleichung:

$$K = \frac{M}{1 + \alpha J} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

in welcher K und J die angegebene Bedeutung haben und M und α Konstante sind. Diese Gleichung besitzt vornehmlich für schwache Ströme Glültigkeit, zur Ermittelung der beiden Konstanten ist man jedoch gezwungen zwei Kapazitätsmessungen bei verschiedenen Stromstärken auszuführen.

Kombiniert man die für schwache Entladungen gültige Formel 53 mit derjenigen für starke Entladungen (Gleichung 52), so erhält man, wie Liebenow[3]) gezeigt hat, eine Gleichung, welche auf ein viel grösseres Gebiet anwendbar ist, nämlich:

$$K = \frac{A'}{1 + \frac{a}{t^n}},$$

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1894, p. 587.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. III. 1896, p. 71.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. IV. 1897, p. 58.

worin A', a und n Konstante bedeuten. Liebenow fand, dass n stets sehr nahe gleich 0,5, so dass nur die Konstanten A' und a für jeden einzelnen Accumulator zu bestimmen bleiben. Es ist also:

$$K = \frac{A'}{1 + \frac{a}{\sqrt{t}}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (54)$$

In nachstehender Tabelle 17 ist ein Vergleich der nach dieser Gleichung erhaltenen Werte von K mit den gemessenen Kapazitäten wiedergegeben, wobei die Konstanten $A' = 104{,}326$ und $a = 1{,}478$ gesetzt wurden.

Tabelle 17.

Entladedauer t Stunden	Entladestrom i Amp.	Kapazität K beobachtet	Kapazität K berechnet	Differenz
1	42,5	42,5	42,2	+ 0,3
2	25,3	50,5	50,1	+ 0,4
3	18,5	55,5	56,2	— 0,7
5	12,4	62	62,8	— 0,8
$7^1/_2$	9,1	68	68,2	— 0,2
10	7,2	72	71,2	+ 0,8
20	4,0	80	79,5	+ 0,5

In Anbetracht der Unsicherheit, welcher Kapazitätsmessungen unterliegen, ist die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten ausserordentlich zufriedenstellend. Steigert man allerdings die Intensität noch um ein Mehrfaches, so treten grössere Abweichungen auf.

Neuerdings sind auch von Peukert[1]) ausgedehnte Untersuchungen über die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladedauer ausgeführt worden. Für eine Corrensbatterie ergaben sich folgende Werte:

Entladestrom in Ampère	Entladedauer in Stunden	Kapazität in Ampèrestunden
10	19,8	198
15	9,75	146
18	8,5	153
20	6,5	130
27,2	4,41	120
30	3,67	110

Diese Zahlen genügen der Gleichung:

$$J^n t = \text{konst.} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (55)$$

wenn man $n = 1{,}47$ setzt.

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1897, p. 287.

Für einige andere Accumulatorensysteme ergaben sich für n folgende Werte:

System	Type	Wert von n
Acc.-Fabr.-A.-G. (Tudor)	E	1,35
„	E S	1,48
Pollak	S K	1,36
„	R	1,51
Correns	H	1,72
„	Q	1,64
G. Hagen	A	1,39
„	B	1,39
De Khotinsky	N	1,55
„	X	1,55
Gülcher	A	1,38
„	C. u. E	1,36

Mittels dieser Konstanten ergiebt für die verschiedenen Systeme Gleichung 55 Entladungszeiten, welche mit den gemessenen Beträgen gut übereinstimmen.

Führt man in die Gleichung an Stelle der Entladungsdauer t die Kapazität $K = Jt$ ein, so erhält man für die Kapazität K_1 bei der Stromstärke J_1 den Wert:

$$K_1 = K\left(\frac{J}{J_1}\right)^{n-1}$$

wenn beim Strom J die Kapazität K beträgt.

Für den Fall, dass n den Wert 1,66 besitzt, wird diese Gleichung identisch mit der von Schröder gegebenen (Gleichung 52). Später ist von Loppé[1]) an einer grossen Zahl von Typen die Peukert'sche Formel eingehend geprüft worden; es ergab sich eine gute Bestätigung.

Die Gleichungen 52, 53, 54 u. 55 gelten nur für Entladung mit konstanter Stromstärke, eine Bedingung, die bei der praktischen Verwendung des Accumulators nur selten erfüllt ist. Weiter unten werden wir eine Gleichung kennen lernen, welche die Kapazität auch bei variabler Beanspruchung zu berechnen erlaubt, zuvor wollen wir jedoch versuchen, uns theoretisch über den Verlauf der Kapazitätskurve Rechenschaft zu geben.

Zu diesem Zweck wollen wir die Vorgänge in der aktiven Masse genauer verfolgen. Die Plattensubstanz besteht aus festem leitenden Material, welches von feinen Poren durchsetzt ist. Sobald der Entladungsstrom geschlossen ist, beginnt die aktive Masse dem Elektrolyten die Säure zur Sulfatbildung zu entziehen. Die Konzentration in den Poren fällt daher schnell ab und zwar solange bis der Konzentrations-

1) Assoc. des Ingénieurs-Électr. H. 11. 1898. Elektrotechn. Zeitschr. 1898 p. 146.

unterschied gegen die äussere Säure so gross geworden ist, dass der Konzentrationsausgleich durch Diffusion gleich dem Säureverbrauch ist. Es muss also in jedem Augenblick die pro Zeiteinheit in das Innere diffundierte Säuremenge gleich der durch den Strom verbrauchten sein.

Von diesem Gesichtspunkte aus lässt sich leicht mittels des Fickschen Diffusionsgesetzes eine Beziehung zwischen Kapazität und Stromstärke entwickeln, welche wenigstens für geringe Intensitäten annähernde Gültigkeit besitzt.

Bezeichnen wir die Konzentration der äusseren Säure mit c_a, die variable Konzentration im Inneren der Pore mit c_i, so können wir die pro Sekunde hineindiffundierte Säuremenge für kleine Unterschiede annähernd proportional der Konzentrationsdifferenz $(c_a - c_i)$ setzen. Ausserdem ist dieselbe proportional dem Diffusionskoeffizienten D, dem Porenquerschnitt q und umgekehrt proportional der Porenlänge l. Wir erhalten also für die in 1 Sek. in die Pore hineindiffundierte Säuremenge S den Ausdruck:

$$S = \frac{D \cdot q\,(c_a - c_i)}{l}.$$

Das durch den Strom pro Sekunde verbrauchte Säurequantum S' ist natürlich proportional der Stromstärke J, also:

$$S' = \text{konst.}\, J.$$

Da nun für den stationären Zustand $S = S'$ sein muss, so folgt:

$$\text{konst.}\, J = \frac{D \cdot q\,(c_a - c_i)}{l}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (56)$$

Nun beginnt bei Stromschluss die Elektrolyse an den äusseren Schichten der aktiven Masse und dringt proportional der entnommenen Strommenge in das Innere der aktiven Masse ein. Die in Frage kommende Tiefe der Poren ist daher proportional der entnommenen Strommenge (Jt) zu setzen: $l = \text{konst.}\, J \cdot t$.

Ausserdem verengt sich im Verlaufe der Entladung der Porenquerschnitt q beträchtlich, indem an Stelle von Bleisuperoxyd und Bleischwamm immer mehr Bleisulfat tritt, welches ein bedeutend grösseres Volumen einnimmt (vergl. Tab. 14 auf S. 57). Auch diese Veränderung geht proportional $J \cdot t$. Ist der Querschnitt bei Beginn der Entladung q_0, so ist er zur Zeit t gefallen auf:

$$q = q_0 - \text{konst.}\, J \cdot t.$$

Nun hat am Schluss der Entladung die elektromotorische Kraft um einen bestimmten Betrag von etwa 0,20 Volt abgenommen und die Konzentrationsdifferenz $(c_a - c_i)$ hat einen bestimmten, und bei allen Kapazitätsmessungen gleichen Wert erreicht, welche sich natürlich leicht berechnen liesse; hier genügt es zu wissen, dass am Schluss der Ent-

ladung $(c_a - c_i)$ bei allen Messungen denselben konstanten Wert besitzt. Die Substitution dieses Resultates und der obigen Werte von q und l in Gleichung 56 ergiebt alsdann:

$$J^2 t + A J t = B,$$

worin A und B Konstante bedeuten. Nun ist die Kapazität:

$$K = J t$$

und wir erhalten daher für die Kapazität bei der Stromstärke J die Gleichung:

$$K = \frac{B}{A + J}.$$

Diese Gleichung ist identisch mit der von Liebenow empirisch aus den Messungen abgeleiteten (Gleichung 53).

In Fig. 18 giebt die punktiert gezeichnete Kurve die Kapazitätswerte wieder, welche sich mittels dieser Gleichung ergeben, wenn man $A = 28{,}9$ und $B = 2632$ setzt. Die berechnete Kurve schmiegt sich bei den geringeren Intensitäten sehr gut an die gemessenen Werte an. Bei grösseren Stromstärken treten jedoch erhebliche Abweichungen auf, welche wohl daher rühren, dass das oben benutzte Fick'sche Diffusionsgesetz auf Elektrolyte nur bei geringen Konzentrationsunterschieden anwendbar ist und diese Bedingung bei Entladung mit stärkeren Strömen nicht mehr zutrifft.

Die obigen Erörterungen und Gleichungen beziehen sich, wie erwähnt, auf Entladung mit konstanter Stromstärke, was bei der technischen Anwendung des Accumulators nur selten zutrifft. Die theoretische Behandlung für den Fall, dass der Accumulator mit variabler Stromstärke entladen wird, ist von Liebenow erfolgreich in Angriff genommen.

Die Strommenge K_t, welche man einem Accumulator noch entnehmen kann, nachdem derselbe einige Zeit mit dem Strom i entladen wurde, lässt sich darstellen durch die Gleichung:

$$K_t = K_{\max} - \int_0^t i\,dt - \int_0^t dk_t \quad \ldots\ldots \quad (57)$$

wenn wir mit $K_{\max}$ die maximale Kapazität bezeichnen, welche man bei Entladung mit sehr schwachem Strom erhalten würde. Das Glied $\int_0^t i\,dt$ stellt die zur Zeit t bereits entnommene Strommenge dar. Der Summand $\int_0^t dk_t$ kann als latenter Inhalt des Accumulators bezeichnet werden. Er trägt dem Umstande Rechnung, dass man bei Entladung mit stärkeren Strömen nicht die maximale Kapazität auszunützen vermag; er wird erst frei, wenn man der Zelle Zeit zur Erholung lässt. Bei Entladung mit sehr schwachem Strom verschwindet derselbe. Der kleine latente In-

halt dk_t ist nun abhängig von der Zeit dt, während welcher der Strom i gewirkt hat, ausserdem ist er eine (vorläufig noch unbekannte) Funktion $\varphi(i)$ der Stromstärke und drittens eine Funktion $f(\tau)$ der Zeit, welche seit Beginn der Entladung verflossen ist. Wir können daher schreiben:

$$dk_t = \varphi(i) \cdot f(\tau)\, dt,$$

woraus folgt:

$$K_t = K_{\max} - \int_0^t [i + \varphi(i) f(\tau)]\, dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (58)$$

Zur Bestimmung von $\varphi(i)$ und $f(\tau)$ können wir die obige empirische Beziehung (Gleichung 54) für Entladung mit konstanter Stromstärke benutzen. Bei vollständiger Entladung mit konstantem i wird $K_t = 0$, i und $\varphi(i)$ sind konstant und für τ ist t zu setzen; Gleichung 58 nimmt dann die Form an:

$$0 = K_{\max} - it - \varphi(i) \int_0^t f(t)\, dt$$

oder:

$$it = \frac{K_{\max}}{1 + \frac{\varphi(i)}{i} \frac{1}{t} \int_0^t f(t)\, dt}.$$

In dieser Form geschrieben ähnelt diese Gleichung vollkommen der empirisch gefundenen Gleichung 54. Ein Vergleich mit der letzteren ergiebt sofort:

$$\frac{\varphi(i)}{i} \frac{1}{t} \int_0^t f(t)\, dt = a \cdot t^{-0{,}5}.$$

Setzen wir $\frac{\varphi(i)}{i} = c$, so wird:

$$\int_0^t f(t)\, dt = \frac{a}{c}\, t^{0{,}5}.$$

Durch Differentiation ergiebt sich:

$$f(t) = \frac{a}{2c}\, t^{-0{,}5}$$

oder da t mit τ vertauscht war,

$$f(\tau) = \frac{a}{2c\sqrt{\tau}}.$$

Die Substitution der Werte von $\varphi(i)$ und $f(\tau)$ ergiebt schliesslich den Ausdruck:

$$K_t = K_{\max} - \int_0^t \left(1 + \frac{a}{2\sqrt{\tau}}\right) i\, dt, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (59)$$

dessen Konstanten mittels Gleichung 54 aus Entladeproben mit konstantem Strom zu entnehmen sind. Für den Fall, dass i als Funktion von t be-

kannt ist, lässt sich die Integration ausführen; in der Praxis trifft dies jedoch selten zu und wird man daher die Entladung in eine grössere Zahl von Einzelentladungen zerlegen und diese für sich berechnen müssen.

Will man die Gleichung dazu benutzen, um für eine gegebene Beanspruchung die Grösse des Elementes zu bestimmen, so wird man von der zu benutzenden Plattensorte zunächst für 1 qdm Oberfläche die Konstanten K_{max} und a bestimmen. Für die gesuchte Oberfläche von z. B. n qdm wird dann K_{max} n-mal so gross und a n-mal kleiner in Rechnung zu setzen sein.

Sind die Werte der Konstanten auf 1 qdm bezogen K'_{max} und a', so gilt für das ganze Element, da bei vollständiger Entladung $K_t = 0$:

$$0 = nK'_{max} - \int_0^t i\,dt - \frac{a'}{2n}\int_0^t \frac{i}{\sqrt{\tau}}\,dt. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (60)$$

Berechnet man aus der gegebenen Beanspruchung nun die Werte von:

$$\int_0^t i\,dt = B \text{ und } \frac{a'}{2}\int_0^t \frac{i}{\sqrt{\tau}}\cdot dt = C$$

und setzt diese in die Gleichung:

$$n = \frac{1}{2}\frac{C}{A} + \sqrt{B + \frac{1}{4}\left(\frac{C}{A}\right)^2}.$$

welche sich aus Gleichung 60 unmittelbar ergiebt ($K_{max} = A$ gesetzt), so erhält man die Zahl der Quadratdecimeter Plattenoberfläche, welche das Element für die gegebene Beanspruchung besitzen muss.

c) Einfluss der Plattendicke. Aus den Erörterungen des vorigen Abschnittes geht unmittelbar hervor, dass auch die Dicke der aktiven Schicht auf die Kapazität von grossem Einfluss sein muss. Ist die wirksame Substanz in dünner Schicht mit grosser Oberfläche verteilt, so kann die Säure leichter in das Innere der Platte eindringen, als wenn das aktive Material eine dicke Platte von kleiner Oberfläche bildet. Elemente mit dünnen Platten besitzen daher eine erheblich grössere Kapazität als solche von gleichem Gewicht, aber dicken Elektroden.

Liebenow fand, dass der Einfluss der Plattenstärke sich annähernd wiedergeben lässt durch die Gleichung:

$$K = \frac{M'}{1 + \alpha' J \cdot d'},$$

worin M' und α' Konstante, J die Stromstärke und d die Plattendicke bedeutet. Ebenso wie Gleichung 53 lässt sich auch diese Formel einfach aus den Diffusionsvorgängen in der Elektrodensubstanz ableiten.

Leider besitzen sehr dünne Platten, eben infolge des tiefen Eindringens der Stromwirkung, nur eine geringe Lebensdauer, so dass die Verwendung derselben in der Praxis ausgeschlossen ist.

d) Einfluss der Säuredichte. Der Einfluss der Säuredichte auf die Kapazität eines Sammlers ist zuerst von Heim[1]) eingehend untersucht. Ein Tudor-Accumulator und ein Sammler der Electrical Power Storage Co. (Julien, Huber) wurden nacheinander mit Säuren verschiedener Dichte gefüllt, mehrmals geladen, entladen und sodann einer Kapazitätsmessung unterzogen. Die Resultate der Untersuchung enthält Fig. 19. Die angegebenen Säuredichten sind nach Entladung gemessen. Die Kapazität steigt mit zunehmender Säurekonzentration schnell an, erreicht bei einer Dichte von 1,1 (16%) ein Maximum und fällt bei grösserer Dichte wieder stark ab.

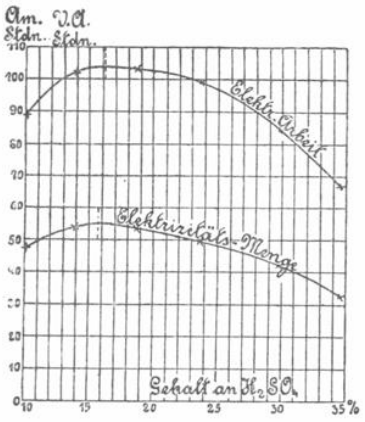

Fig. 19.

Kürzlich sind von Earle[2]) eingehende Messungen über den Einfluss des Säuregehaltes auf die Kapazität ausgeführt und zwar an 6 mm und 10 mm starken Platten. Die beobachteten Kapazitäten enthält Fig. 20.

Das Kapazitätsmaximum zeigt sich auch in diesen Messungen sehr ausgeprägt, dasselbe liegt jedoch hier bei der Dichte 1,22 bis 1,27 (30 bis

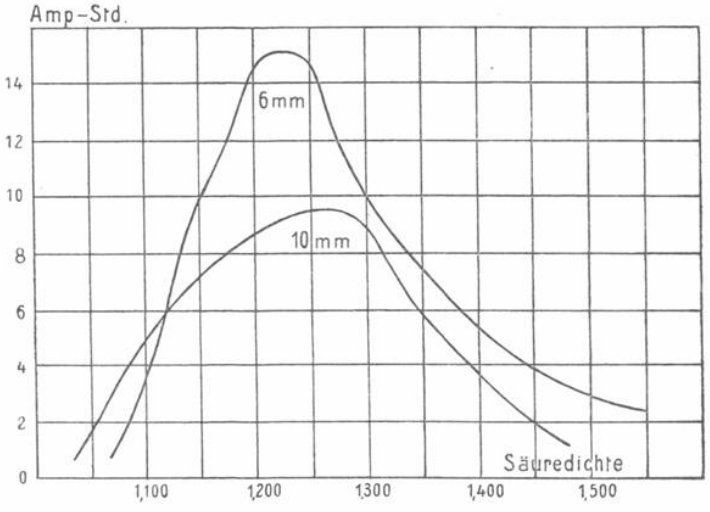

Fig. 20.

34%) also merklich höher als bei den Messungen von Heim. Diese Verschiebung des Maximums ist vermutlich dadurch herbeigeführt, dass bei Earle

1) Elektrotechn. Zeitschr. X, H. 4. 1889.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. II, p. 519. 1895/96.

die Entladung sogleich auf die Ladung folgte, während Heim die Messung erst vornahm, nachdem der Accumulator 15 bis 18 Stunden geladen gestanden hatte. Bei einer Säure von über 20% H_2SO_4 nimmt aber nach den Beobachtungen von Heim der Entladungsbetrag mit der Zeit zwischen Ende der Ladung und Anfang der Entladung infolge von Sulfatisierung (vergl. Kap. X) merklich ab, und zwar um so mehr je konzentrierter die Säure ist. Auch Schenek hat gefunden, dass die Kapazität seines Sammlers am grössten war, wenn die Säure die Dichte 1,22 bis 1,25 hatte.

Es fragt sich nun, wie das in Fig. 19 u. 20 wiedergegebene Verhalten der Kapazität bei Veränderung der Säuredichte theoretisch zu erklären sei. Nach den Erörterungen des Kap. VIII sollte man vermuten, dass die Kapazität mit zunehmender Säuredichte dauernd ansteigen würde. Zwar ist von vornherein anzunehmen, dass bei höheren Konzentrationen (über 40%) die gesteigerte Selbstentladung und namentlich Sulfatisierung der Vermehrung der Kapazität hinderlich sein werden, doch reicht dieser Einfluss bei weitem nicht aus, das starke Abfallen der Kurven oberhalb der Dichte 1,22 zu erklären. Das Kapazitätsmaximum dürfte vielmehr auf folgende Weise zu stande kommen.

Bei Beginn der Entladung treten die Stromlinien zunächst vornehmlich in die äusseren Schichten der aktiven Masse ein, wo sie den geringsten Widerstand finden. In dem Masse jedoch, wie sich an den äusseren Schichten die Konzentrationspolarisation ausbildet, dringen die Stromlinien immer weiter in das Innere der Elektrode ein und zwar in solcher Dichte, dass überall der Spannungsverlust ($J.\ W.$) in den Poren gleich der an den äusseren Schichten herrschenden Polarisation ist. Diese Bedingung muss notwendig erfüllt sein, da die aktive Masse (Blei sowohl wie Bleisuperoxyd) sehr gut metallisch leitet und daher im Innern der Poren das gleiche Potential wie ausserhalb besitzen muss. Hat die Polarisation an den äusseren Schichten den Wert von 0,2 Volt erreicht, so ist die Spannung des Accumulators gleichfalls um 0,2 Volt gesunken und die Entladung wird abgebrochen. In diesem Augenblick sind nun die Stromlinien soweit in die wirksame Masse eingedrungen, dass der Spannungsverlust in den Poren, d. h. das Produkt von Stromstärke und Porenwiderstand ($J \cdot W$), gleichfalls den Wert 0,2 Volt erreicht hat. Der Widerstand der Poren ist nun bedingt durch die Leitfähigkeit der dieselben erfüllenden Schwefelsäure, das Produkt $J \cdot W$ wird mithin um so später den Wert 0,2 erreichen und wir erhalten eine um so grössere Kapazität, mit je besser leitender Säure die Poren erfüllt sind.

Nun nimmt bekanntlich die Leitfähigkeit der Schwefelsäure mit steigender Konzentration anfangs zu, erreicht bei 30% H_2SO_4 (Dichte 1,224) ein Maximum und fällt dann wieder. Nach obigen Erörterungen muss daher auch die Kapazität bei einer Dichte von 1,224 ein Maximum erreichen, was die obigen Messungen vortrefflich bestätigen.

e) Einfluss der Temperatur. Die Erörterungen des vorigen Abschnittes lassen deutlich erkennen, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyten bestimmend für die Kapazität eines Sammlers ist; hieraus geht unmittelbar hervor, dass auch die Temperatur von grossem Einfluss sein muss, da die Leitfähigkeit in hohem Grade von derselben abhängig ist.

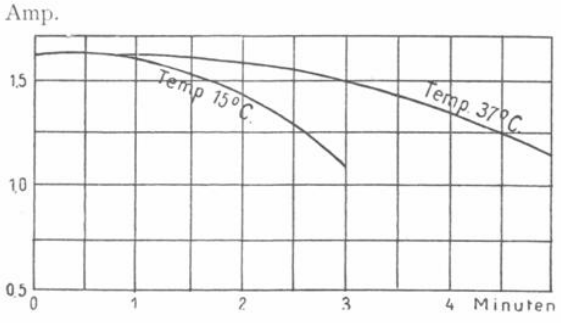

Fig. 21.

Nach den Messungen von F. Kohlrausch steigt die Leitfähigkeit von 20 prozentiger Säure um ca. 1,5% pro Grad Temperaturerhöhung.

Die Kapazität muss folglich gleichfalls ausserordentlich stark mit wachsender Temperatur ansteigen, zumal auch die Diffusion durch Temperaturerhöhung sehr beschleunigt wird. Die Fig. 21 giebt Entladekurven einer Zelle bei 15 und 37 Grad wieder.[1])

Die Zelle wurde in einen konstanten Widerstand entladen, die angegebenen Stromstärken sind daher annähernd den Klemmenspannungen der Zelle proportional Eine Erhöhung der Temperatur um 22° steigert die Kapazität um ca. 50%; der Temperatureinfluss ist mithin thatsächlich ausserordentlich gross. Die Erhöhung, welche die elektromotorische Kraft durch Temperatursteigerung erfährt, ist bei den gebräuchlichen Säuredichten so gering, dass sie nur verschwindend wenig die Kapazität beeinflusst.

XIII.

Wirkungsgrad und Nutzeffekt.

In dem vorigen Kapitel wurde die Leistungsfähigkeit eines Sammlers bei verschiedener Strombeanspruchung und verschiedenen äusseren Bedingungen behandelt und es bleibt jetzt noch die Frage zu beantworten, wie sich die Leistung bezüglich der Strommenge und elektrischer Arbeit bei der Entladung zu der bei der Ladung aufgewandten Strommenge bezw. Arbeit verhält, d. h. wie hoch sich das Güteverhältnis des Bleiaccumulators stellt.

Hierbei ist also zu unterscheiden zwischen dem Güteverhältnis bezüglich der Elektrizitätsmenge und demjenigen bezüglich der elektrischen

1) Den Messungen von Gladstone und Hibbert entnommen. Elektrotechn. Zeitschr. 1892. p. 436.