

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Theorie des Bleiaccumulators

Dolezalek, Friedrich

Halle a. S., 1901

XV. Messungsmethoden

welche Bleisuperoxyd zu reduzieren vermögen, wie Essigsäure und Acetate, Weinsäure und Tartrate, Oxalsäure, Schwefligsäure und deren Salze u. dgl.

Leicht abscheidbare Anionen liefern z. B. alle Chloride, Nitrate, Chlorate, Perchlorate bzw. deren Säuren.

Alle diese Stoffe, deren Zahl sich natürlich noch erheblich vermehren lässt, bewirken, dass die Abscheidung von Superoxyd verhindert und nur Bleisulfat gebildet wird, welches, wie erwähnt, den Fortschritt der Formation nicht zu hemmen vermag.

In der That lässt sich auch durch die genannten Stoffe, mit mehr oder minder gutem Erfolg, eine erhebliche Beschleunigung der Formation erzielen. Leider krankten diese Verfahren an dem Übelstand, dass die letzten Spuren des Formiersalzes nur sehr schwierig aus den fertigen Platten zu entfernen sind und geringe Mengen zurückbleibenden Salzes die Lebensdauer der Platten ganz erheblich herabdrücken.

Am unschädlichsten oder vielleicht ganz ohne nachteilige Folgen scheint die Anwendung von Überchlorsäure¹⁾ und von Schwefligersäure zu sein.

XV.

Messungsmethoden.²⁾

Die beste Prüfung theoretischer Schlussfolgerungen besteht in deren zahlenmässigem Vergleich mit exakten Messungen. Es ist daher auch bei den vorstehenden Untersuchungen besonderer Wert auf die Bestätigung durch Messungsergebnisse gelegt und sind dieselben ausführlich angegeben worden. Um den theoretischen Zusammenhang nicht zu stören, ist jedoch bisher von einer Behandlung der Messungsmethoden selbst Abstand genommen; bei der Wichtigkeit, welche dieselben für wissenschaftliche Untersuchungen an Accumulatoren besitzen, sollen dieselben jedoch nachträglich im Zusammenhang erörtert werden.

Zur eingehenden Prüfung eines Sammlers sind Bestimmungen der elektromotorischen Kraft und Klemmenspannung, der Kapazität und des Nutzeffektes, sowie Messungen des inneren Widerstandes vorzunehmen und zwar sowohl an dem ganzen Sammler, als auch an den einzelnen Elektroden desselben und unter den verschiedensten Bedingungen der Strombeanspruchung, Temperatur, Konzentration des Elektrolyten u. dgl.

a) Messung von elektromotorischer Kraft und Klemmenspannung. Die Messung der elektromotorischen Kraft und Klemmen-

¹⁾ D. R. P. Nr. 90446 von L. Lucas in Hagen.

²⁾ Betreffs der Einzelheiten der Ausführungen elektrischer Messungen verweise ich auf das klassische Werk: Leitfaden der praktischen Physik von F. Kohlrausch.

spannung eines Sammlers geschieht am einfachsten durch Anlegung eines Präzisionsvoltmeters, wie solche von der Weston Compagnie, Siemens & Halske (Berlin), Hartmann und Braun (Frankfurt a. M.), Kaiser und Schmidt (Berlin) in vorzüglicher Ausführung hergestellt werden. Da der Accumulator sich bei Entnahme stärkerer Ströme polarisiert und auch der Spannungsverlust durch den inneren Widerstand merkliche Beiträge annehmen kann, so sind zu genaueren Messungen nur Instrumente mit grossem Widerstand (über 100 Ohm) zu gebrauchen.

Die Genauigkeit der Messung mittels solcher Präzisionsvoltmeter übertrifft jedoch selten einige Tausendstel Volt.

Eine etwas grössere Genauigkeit (bis auf 1 Tausendstel Volt) erreicht man mit dem Siemens'schen Torsionsgalvanometer, welches jedoch weniger handlich ist und durch äussere magnetische Störungen beeinflusst wird. Handelt es sich um noch grössere Genauigkeit, oder hat man eine sehr kleine Zelle mit grossem inneren Widerstand zu untersuchen, so ist die Messung nur mittels eines geachteten Spiegelgalvanometers oder nach einem Kompensationsverfahren ausführbar. Es eignet sich hierzu jedes gute Spiegelgalvanometer, diejenigen mit fester Spule und beweglichem Magnet besitzen den Vorteil exakterer Ausschläge, diejenigen mit festem Magnet und beweglicher Spule (Galvanometer nach Deprez-d'Arsonval) den Vorzug der Unempfindlichkeit gegen äussere magnetische Störungen.

An das Galvanometer wird ein Kommutator und ein Vorschaltwiderstand aus Konstantandraht gelegt, welcher letzterer so zu bemessen ist, dass 2 Volt einen kommutierten Ausschlag von ca. 250 mm am Fernrohr ergeben. Bei den gebräuchlichen Formen des Spiegelgalvanometers ist dann ein Vorschaltwiderstand von 10^4 bis 10^5 Ohm erforderlich. Zur Ausführung der Messung vergleicht man den Ausschlag, welchen die zu bestimmende elektromotorische Kraft hervorruft mit demjenigen der bekannten Kraft eines Normalelementes (Clark- oder Weston-Element). Bezeichnen wir die elektromotorische Kraft des Normalelementes mit E_n , diejenige des zu messenden Elementes mit E_x , die Galvanometeraus schläge mit α_n bzw. α_x , so ist bekanntlich:

$$E_x = E_n \frac{\alpha_x}{\alpha_n}.$$

Dieser Gleichung liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass die inneren Widerstände der Elemente verschwindend klein gegen den Widerstand des äusseren Kreises sind; eine Bedingung, die bei Accumulatoren stets, bei Normalelementen jedoch sehr häufig nicht erfüllt ist, da in denselben durch Entstehung dichter Krystallkrusten leicht Widerstände von einigen Tausend Ohm und mehr auftreten können. In diesem Fall eliminiert man den Einfluss des inneren Widerstandes dadurch, dass man nicht die Ausschläge der einzelnen Elemente bestimmt

sondern beide Elemente gleichzeitig einschaltet und zwar einmal hintereinander und einmal gegeneinander. Ist der Ausschlag bei hintereinander geschalteten Elementen α_2 , bei Gegenschaltung α_1 , so ist:

$$E_x = E_n \frac{\alpha_2 + \alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1}.$$

Die genaueste und einwandfreieste Messung elektromotorischer Kräfte ist diejenige mittels der Poggendorff'schen Kompensationsmethode. Zwei kleine Accumulatoren A von einigen Amp.-Std. Kapazität werden in einem gewöhnlichen Widerstandskasten von 11000 Ohm geschlossen. Hinter dem Widerstand 4000 Ohm und am entgegengesetzten Ende des

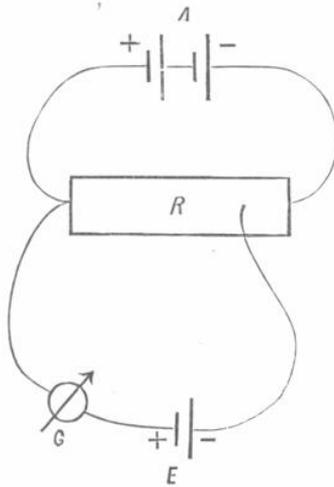


Fig. 22.

Kastens wird die Kompensationsleitung, wie aus Fig. 22 ersichtlich, angeschaltet, welche das zu messende Element und ein Spiegelgalvanometer oder Kapillarelektrometer als Nullinstrument enthält. Die Messung erfolgt dadurch, dass in dem Widerstandssatz solange Widerstände gezogen werden, bis der Ausschlag am Galvanometer verschwindet. War zur Erfüllung der Nullbedingung bei Einschaltung eines Normalelementes ein Widerstand von W_n Ohm, bei Einschaltung des zu messenden Elementes dagegen ein solcher von W_x Ohm erforderlich, so ist:

$$E_x = E_n \frac{W_x \cdot (4000 + W_n)}{W_n \cdot (4000 + W_x)}$$

Das Kompensationsverfahren besitzt gegenüber den obigen Messungsmethoden den Vorzug, dass man das Element in fast stromlosem Zustand untersuchen kann und der innere Widerstand ohne Einfluss auf die Messung ist; diese Methode ist als die vollkommenste der erwähnten zu betrachten und sie wird daher bei Präzisionsmessungen gegenwärtig fast ausschliesslich angewandt, die meisten der in den vorstehenden Kapiteln enthaltenen Messungen sind mittels derselben ausgeführt worden.

Eine einwandfreie Methode zur Messung der elektromotorischen Kraft der Zelle bei gleichzeitigem Stromdurchgang ist noch nicht gefunden worden; man hat zwar versucht, die Messung in der Weise auszuführen, dass mittels eines Tasters, einer schwingenden Stimmgabel u. dgl. der Accumulatorstrom unterbrochen und die Zelle sogleich an die Klemmen eines empfindlichen Messinstrumentes angelegt wurde. Die erhaltenen Resultate sind jedoch abhängig von der Zeit, welche zwischen Öffnung des Stromes und Einstellung des Instrumentes verstreicht und

besitzen daher keine Bedeutung. Die einzige Möglichkeit, die elektromotorische Kraft bei Stromdurchgang zu ermitteln, besteht darin, mit Hilfe einer der nachstehend beschriebenen Methoden den inneren Widerstand der Zelle bei geschlossenem Stromkreis zu messen, hieraus den Spannungsverlust ($J \cdot W$) in der Zelle zu berechnen und so mittels der Gleichungen 48 und 49 (S. 58) den Wert der elektromotorischen Kraft zu erschliessen.

Die angegebenen Verfahren erlauben ohne weiteres mit jeder beliebigen Genauigkeit die elektromotorische Kraft oder Klemmenspannung des ganzen Accumulators zu bestimmen; bei der gründlichen Untersuchung eines Sammlers ist es jedoch noch erforderlich, auch die Spannung bzw. Spannungsänderungen der einzelnen Elektroden getrennt zu messen. Um diese Messung ausführen zu können, hat man in den Accumulator noch eine dritte „Hilfselektrode“ (Messelektrode) zu bringen und die Spannung der einzelnen Elektroden gegen diese zu ermitteln.

b) Messelektroden. Bei weniger genauen Messungen, wie z. B. bei der Bestimmung der Kapazität der einzelnen Elektroden eines Sammlers, eignet sich als Hilfselektrode ein amalgamierter Zinkstab von etwa 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser. Der Zinkstab wird mit der einen Klemme des Voltmessers verbunden und in die Säure eingetaucht; die andere Klemme des Instrumentes wird an die zu messende Elektrode angeschlossen. An Stelle von Zink kann man zweckmässig auch amalgamiertes Cadmium anwenden, welches von der Säure langsamer angegriffen wird und daher etwas konstantere Potentiale liefert. Es beträgt die Spannung Zink-Bleisuperoxyd bei den gebräuchlichen Säuredichten ca. 2,41 Volt, Zink-Bleischwamm ca. 0,40 Volt, Cadmium-Bleisuperoxyd ca. 2,17 Volt und Cadmium-Bleischwamm ca. 0,16 Volt.

Das Potential der Zink- und Cadmiumelektrode in verdünnter Säure ist infolge der zufälligen und wechselnden Konzentration an Zink- bzw. Cadmiumsulfat in unmittelbarer Nähe der Elektrode nur bis auf einige Hundertstel Volt zuverlässig; für die meisten technischen Messungen genügt diese Genauigkeit vollkommen. Der Hauptvorteil dieser Hilfselektroden besteht in der grossen Einfachheit der Herstellung und Bequemlichkeit der Handhabung, sowie in dem Umstand, dass man sich durch den Augenschein jeder Zeit von dem guten Zustand derselben überzeugen kann. Für Präzisionsmessungen sind diese Elektroden wegen ihrer Inkonzanz unbrauchbar, hierfür muss man konstante Elektroden anwenden, d. h. Elektroden, welche bezüglich eines in der Schwefelsäure enthaltenen Ions (H^+ oder SO_4^{--}) reversibel sind.

Bezüglich des SO_4^{--} -Ions reversible Elektroden liefern alle Metalle, welche sehr schwer lösliche Sulfate bilden, wie Blei und Quecksilber,

umkehrbar in Bezug auf das zweite Ion der Schwefelsäure, das H^+ -Ion, ist nur die Wasserstoffelektrode. Am einfachsten verwendet man daher bei genauen Untersuchungen eine kleine, gut geladene, positive oder negative Accumulatorelektrode, welche man so in die Zelle einhängt, dass sie von den Stromlinien möglichst wenig getroffen wird. Stromlose Accumulatorelektroden eignen sich vorzüglich zu Potentialmessungen in Schwefelsäurelösungen, sie sind ausserordentlich konstant und besitzen gegenüber den nachstehenden Elektroden den grossen Vorteil, dass sie eine relativ starke Stromentnahme vertragen und sich daher auch zu Bestimmungen mittels eines Präzisionsvoltmeters verwenden lassen.

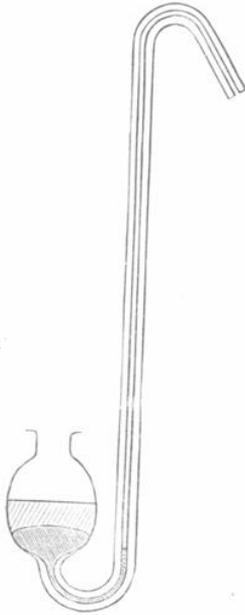


Fig. 23.

Die erwähnten Elektroden werden in Bezug auf Konstanz und Verlässlichkeit noch übertroffen von der Kombination Quecksilber-Mercurosulfat, dieselbe ist jedoch erheblich leichter polarisierbar und kann daher nur bei den galvanometrischen Messungsmethoden Anwendung finden.

Am zweckmässigsten ist es für Accumulatorenmessungen, dieselbe in Form einer Tauchelektrode anzuwenden.

Ein Glasgefäss von der in Fig. 23 ($\frac{1}{3}$ nat. Gr.) wiedergegebenen Gestalt, welche einer Tabakspfeife ähnelt, wird in dem erweiterten Teile zu $\frac{1}{3}$ der Höhe mit reinstem Quecksilber gefüllt; auf das Quecksilber wird hierauf in ca. 1 cm dicker Schicht reinstes Mercurosulfat (Quecksilberoxydulsulfat) aufgefüllt, welches mit Accumulatorsäure zu einem dünnen Brei angerührt wurde. Der übrige Raum wird schliesslich ganz mit Säure angefüllt. Die Zuleitung zum Quecksilber geschieht durch einen durch das Kapillarrohr (1 mm weit) geführten Platindraht. Die Elektrode kann ohne weiteres in jeden Accumulator eingehängt werden.

Eine schädliche Verunreinigung der Accumulatorsäure durch Quecksilbersalz ist bei der geringen Löslichkeit des Mercurosulfates nicht zu befürchten; auch würden geringe Mengen Quecksilbersalz ohne Nachteil für den Accumulator sein (vergl. S. 75).

Die Potentialdifferenz dieser Elektrode beträgt bei der gebräuchlichen Säuredichte gegen Bleisuperoxyd ca. 1,05 Volt und gegen Bleischwamm ca. 0,96 Volt.

Schliesslich sei noch eine fünfte Art von Messelektroden erwähnt, welche bei wissenschaftlichen Untersuchungen wegen ihrer einfachen theoretischen Behandlung häufig mit Vorteil angewandt wird. Es ist dies die von

Grove aufgefundene Wasserstoffelektrode. Dieselbe besteht im wesentlichen aus einem gut platinieren (mit Platinschwarz überzogenen) Platinblech, welches sich in verdünnter Schwefelsäure befindet und von Wasserstoffgas bespült wird.

Die Elektrode verhält sich so, als wenn sie aus einer metallisch leitenden Modifikation von Wasserstoff angefertigt wäre, d. h. dieselbe ist bezüglich der Wasserstoffionen reversibel. Eine für Accumulatorenmessungen zweckmässige Form derselben zeigt Fig. 24 in ca. $\frac{1}{2}$ natürlicher Grösse. Durch Rohr r_1 wird aus reinem Zink und Schwefelsäure hergestellter Wasserstoff eingeleitet, welcher in Blasen an dem cylindrisch gebogenen und mit Platinschwarz überzogenen Platinblech p vorbeistreichet und dann durch das eng ausgezogene Rohr r_2 entweicht. Das cylindrische, hohle Glasgefäss v hat den Zweck, das Säurequantum behufs schnellerer Sättigung mit Gas möglichst zu vermindern und die Gasblasen in innigen Kontakt mit dem Blech zu bringen. Zweckmässig ist es auch, das Platinblech etwas in den Gasraum hineinragen zu lassen. Die Verbindung mit dem Accumulator geschieht durch den Heber r_3 . Nach etwa dreistündigem langsamen Durchleiten von Wasserstoff hat die Elektrode das richtige Potential angenommen, was an der Konstanz des letzteren zu erkennen ist. Während dieser Zeit bleibt der im Heber befindliche Glashahn geschlossen, um eine Diffusion von Wasserstoff in den Accumulator zu vermeiden. Er wird nur für die kurze Zeit der Messung geöffnet. Zur Messung selbst ist bei dieser Elektrode nur die Kompensationsmethode zu gebrauchen.

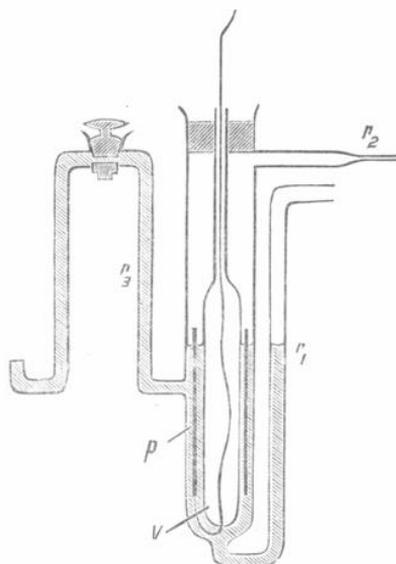


Fig. 24.

b) Messung von Kapazität und Nutzeffekt. Die Bestimmung von Kapazität und Nutzeffekt führt man am einfachsten gleichzeitig aus. Zu diesem Zweck wird die bis zur normalen Grenze, d. h. bis zu 10 Proz. Spannungsabfall, entladene Zelle mittels einer konstanten Stromquelle (am besten grösseren Batterie) unter Einschaltung eines Regulierwiderstandes und eines Ampèremessers mit konstanter Stromstärke geladen und in kurzen Zeitintervallen ihre Klemmenspannung gemessen. Als Messinstrument eignet sich jedes gute Präzisionsvoltmeter oder Torsionsgalvano-

meter, dasselbe muss jedoch, um Fehler durch Übergangswiderstände zu vermeiden, mittels besonderer Klemmen direkt an die Pole der Zelle angelegt werden. Die Verwendung der oben erwähnten empfindlicheren galvanometrischen Methoden zur Spannungsmessung hat nur Zweck bei sehr kleinen Zellen, von einigen Amp.-Minuten Kapazität, da zwei, an derselben Zelle und unter scheinbar den gleichen Bedingungen ausgeführte Kapazitätsmessungen doch niemals genauer als bis auf 1 bis 2 Proz. übereinstimmende Werte liefern. Die Messungsergebnisse werden, wie Fig. 7 (Seite 59) zeigt, auf Millimeterpapier aufgetragen. Hat die Spannung den höchsten Wert (D in Fig. 7) erreicht, so wird die Ladung abgebrochen und die Zelle durch den Regulierwiderstand in gleicher Weise entladen, und zwar so lange, bis die Klemmenspannung um 10 Proz. ihres Anfangswertes abgefallen ist (F in Fig. 7).

Die Spannungsablesungen müssen bei Beginn und am Schluss der Ladung und Entladung, wo die Klemmenspannung sich schnell ändert, in Zeitintervallen von einigen Minuten erfolgen; während des linearen Verlaufes der Spannung genügen jedoch wenige Ablesungen.

War die Zelle vorher stark entladen worden oder hat sie längere Zeit unbenutzt gestanden, so erhält man erst nach mehreren Ladungen und Entladungen konstante Kapazitätswerte.

Man geht daher am sichersten, wenn man vor jeder Kapazitätsprobe die Zelle mehrmals mit der betreffenden Stromstärke lädt und entlädt.

Das Produkt der in Stunden gemessenen Entladedauer mit der Entladungsintensität ergibt die Kapazität der Zelle, das Verhältnis der Flächen zwischen Entladekurve und Koordinatenachsen einerseits und Ladekurve und Achsen andererseits den Nutzeffekt. (Vergl. S. 85 u. 97.)

Die Grösse der Flächen kann mittels eines Planimeters, durch Auswägen oder durch Abzählen der Quadratmillimeter bestimmt werden. Um zu entscheiden, welche von beiden Elektroden die Schuld an einer zu geringen Kapazität oder eines zu geringen Nutzeffektes trägt, ist es erforderlich, die Spannungsänderungen der einzelnen Elektroden während der Entladung gegen eine Hülfelektrode getrennt zu messen.

Als Hülfelektrode eignet sich bei diesen Messungen am besten eine kleine stromlose Superoxyd- oder Bleischwammelektrode. Die fehlerhafte Elektrode giebt sich durch ein vorzeitiges Abfallen der Spannung zu erkennen. Derartige Einzelbestimmungen der Kapazität der positiven und negativen Platten sollten bei jeder Accumulatorenprüfung ausgeführt werden. Kapazitäts- und Nutzeffektsbestimmungen sind stets Angaben über Temperatur, Säuredichte und Säurevolumen beizufügen, da die erhaltenen Resultate von diesen Grössen ausserordentlich stark beeinflusst werden.

verhindert, dass die Zellen sich durch die Brücke entladen können. Die Punkte a, b, c, d, e und f haben beziehlich gleiches Potential wie die Punkte a', b', c', d' und f' . Folglich ist der Potentialabfall zwischen diesen Punkten gleich gross und es verhalten sich die Widerstände $W_1:W_0 = a'b':c'd'$ und $W_2:W_0 = c'd':e'f'$ und damit auch wie die zugehörigen Längen des Messdrahtes. Man erhält also die Widerstände der einzelnen Zellen direkt in Einheiten des Vergleichswiderstandes W_0 ausgedrückt.

Die angegebene Methode erlaubt mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten Widerstände stromloser Zellen bis zu etwa 0,001 Ohm herab

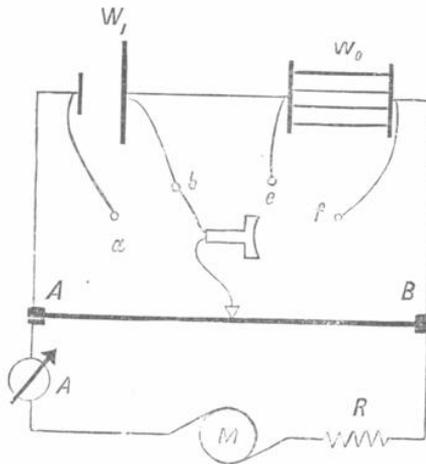


Fig. 26.

und Hockin und zwar bedeutet W_1 den Accumulator, W_0 einen Vergleichswiderstand von einigen tausendstel Ohm, AB einen Messdraht aus Konstantan von 1 m Länge und 0,5 mm Durchmesser. M ist die den Ladestrom erzeugende Dynamomaschine und R ein Regulierwiderstand. Der Ladestrom kann durch den Strommesser A gemessen werden. An Stelle eines Wechselstromes dienen zur Messung die regelmässigen Schwankungen des Maschinenstromes, welche durch das Eintreten der Ankerspulen in das Magnetfeld von selbst erzeugt werden.

Das Telephon wird nacheinander an die Punkte a, b, c und f angelegt und aus den Einstellungen des Schleifkontaktes der Widerstand wie

zu messen, sie gestattet jedoch nicht, die Messung bei gleichzeitigem Stromdurchgang auszuführen, welche gerade zur Bestimmung der Veränderungen des Widerstandes infolge der chemischen Umsetzungen in der Zelle grosses praktisches und theoretisches Interesse darbietet. Geeignete Methoden zur Ausführung derartiger Untersuchungen sind von Boccali¹⁾, Uppenborn²⁾, Fröhlich³⁾, Nernst und Haagn⁴⁾ erdacht.

Boccali benutzt zur Messung des Widerstandes während der Ladung, wie Fig. 26 zeigt, die Brückenschaltung von Matthiesen

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

2) Elektrotechn. Zeitschr. 1891, p. 157.

3) Elektrotechn. Zeitschr. 1891, p. 370.

4) Zeitschr. f. Elektrochem. III, p. 421, 1897 und Zeitschr. f. physikalische Chem. XXIII. Bd., 1. Heft, 1897.

in Fig. 26 angegeben berechnet. Soll die Untersuchung der Zelle bei Entladung ausgeführt werden, so wird der Messdraht so stark gewählt, dass er den ganzen Accumulatorstrom auszuhalten vermag. An Stelle der Dynamomaschine *D* tritt ein automatischer Stromunterbrecher mit Vorschaltwiderstand. Die durch die Unterbrechungen in der Nebenleitung entstehenden Schwankungen des Hauptstromes genügen vollkommen zur Einstellung des Telephonminimums. Der Widerstand des Nebenkreises ist natürlich erheblich grösser als derjenige des Messdrahtes zu wählen. Nach den Angaben und Messungen Boccalis zu schliessen, scheint die Methode selbst bei Widerständen von 0,001 Ohm noch gute Resultate zu liefern.

Gleichfalls eine Abänderung der Kohlrausch'schen Brückenmethode stellt das Verfahren von Uppenborn (l. c.) zur Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Elemente und Accumulatoren bei gleichzeitigem Stromdurchgang dar. Zur Messung werden (Fig. 27) vier möglichst gleiche Zellen (W_1, W_2, W_3, W_4) benötigt, welche zu je zweien hintereinander und die Gruppen dann gegeneinandergeschaltet sind.

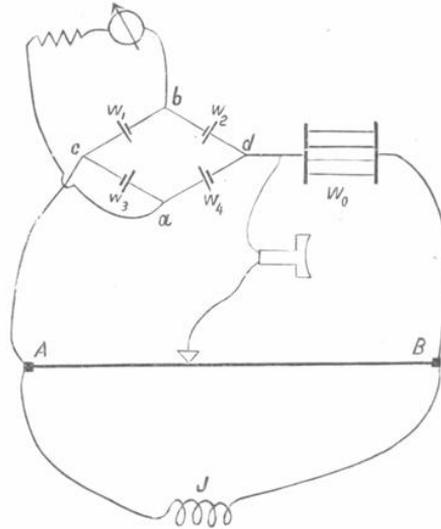


Fig. 27.

Auf diese Weise ist erreicht, dass zwischen den Punkten *c* und *d* keine Potentialdifferenz vorhanden ist und die Zellen sich nicht in die Brücke entladen können.

Durch die Punkte *ab* kann den Zellen ohne die geringste Störung der Widerstandsmessung Strom von aussen zugeführt bzw. entzogen werden. Der übrige Teil der Schaltung weicht in nichts von der gewöhnlichen Telephonbrücke ab und ist wohl ohne weiteres aus der Figur verständlich. Die Methode giebt zweifellos bei kleinen Zellen, bei denen die Übergangswiderstände an den Klemmen keine Rolle spielen, gute Resultate.

Man erhält jedoch nur den mittleren Widerstandswert der vier Elemente; auch ist zu beachten, dass bei Benutzung stärkerer Ströme die einzelnen Zellen sich leicht verschieden stark polarisieren, so dass zwischen *c* und *d* Spannungsdifferenzen auftreten und dann die Zellen sich teilweise in die Brücke entladen können.

Von diesen Übelständen frei ist die von Nernst angegebene und von Haagn ausgearbeitete Methode der Messung des Widerstandes gal-

vanischer Elemente in der Brückenschaltung durch Vergleich mit Kondensatoren;¹⁾ dieselbe ist daher als die vollkommenste Methode zu bezeichnen. Bekanntlich kann man aus dem Verhältnis der Widerstände zweier Brückenarme das Verhältnis der Kapazitäten von in den anderen beiden Armen eingeschalteten Kondensatoren bestimmen; umgekehrt lassen sich natürlich, wenn das Verhältnis der Kapazitäten bekannt ist, die Widerstände berechnen. Die Ersetzung der Widerstände zweier Brückenarme (vergl. Fig. 28) durch Kondensatoren (C_1 und C_2) hat den Vorteil, dass man in die Brücke ohne weiteres eine einzelne Zelle (W_1) einschalten kann, da die Kondensatoren sich dem Gleichstrom derselben

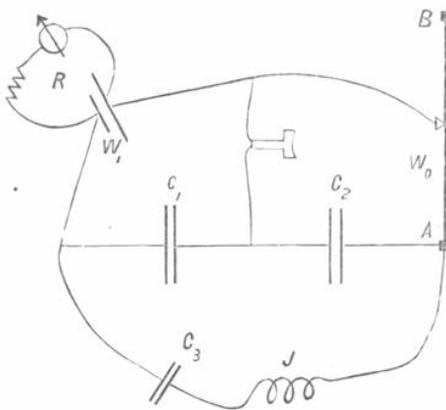


Fig. 28.

gegenüber wie Isolatoren verhalten und daher eine Entladung der Zelle durch die Brücke ausgeschlossen ist. Um auch einen Stromdurchgang durch das Induktorium (J) zu vermeiden, wird in die Induktoriumleitung ebenfalls ein Kondensator (C_3) eingefügt.

Die Einstellung des Telefonminimums erfolgt durch Veränderung des in dem vierten

Brückenarm befindlichen Drahtwiderstandes (Messdraht AB). Als letzteren benutzt man zweckmässig einen auf

einem Maassstab aufgespannten Konstantendraht von 0,5 bis 2 mm Durchmesser, je nach der Grösse der zu messenden Widerstände; auf demselben gleitet ein mit Quecksilber gefüllter Kupfernapf. Als Stromquelle empfiehlt sich des leisen Ganges halber ein Saiteninduktor, wie er von Nernst¹⁾ beschrieben wurde, jedoch mit dickdrätiger sekundärer Wicklung; als Kapazitäten sind Kondensatorensätze von 1 bis 10 Mikrofarad zweckmässig. Die Telefonspulen müssen ebenfalls mit dickem Draht von geringem Widerstand bewickelt sein. Zur Aichung der ganzen Messschaltung ersetzt man die Zelle durch bekannte Drahtwiderstände und bestimmt die zu diesen gehörigen Stellen des variablen Widerstandes.

Man kann dann bei Messung offener Zellen die Widerstände an AB direkt ablesen; ist jedoch die Zelle durch einen (selbstinduktionsfreien!) Nebenschluss vom Widerstande R geschlossen, so er-

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. 14, p. 623. 1894.

giebt sich der Widerstand der Zelle aus dem abgelesenen Widerstand W_0 zu:

$$W_1 = \frac{W_0 \cdot R}{R - W_0}$$

Die Messung wird natürlich um so genauer, je grösser der Widerstand des Nebenschlusses im Vergleich zum inneren Widerstand der Zelle gewählt wird. Die beschriebene Methode giebt für offene, wie geschlossene Zellen bis zu einigen hundertstel Ohm herab gute Resultate. Bei kleineren Widerständen macht der Übergangswiderstand am Schleifkontakt Schwierigkeiten und verwendet man dann nach Gahl¹⁾ besser die nebenstehend skizzierte Schaltung, bei welcher der Widerstand konstant bleibt und nur die Brücke verschoben wird; die Güte des Schleifkontaktes ist dann ohne Einfluss auf die Messung. Alle Verbindungsstellen werden am besten gut verlötet.

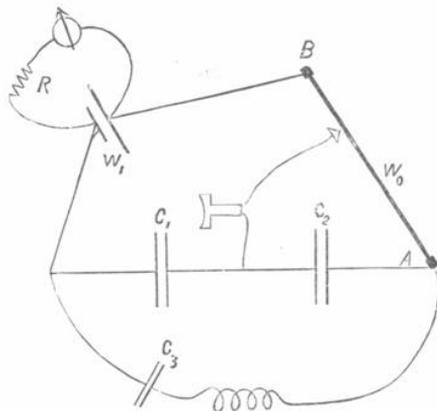


Fig. 29.

Die Messung des inneren Widerstandes des Accumulators ist, wie die obigen Zeilen erweisen, ziemlich diffizil, dieselbe wird daher auch nur bei wissenschaftlichen Untersuchungen ausgeführt. Für praktische Zwecke genügt es bei der geringen Grösse des Widerstandes vollkommen, denselben der Grössenordnung nach zu kennen. Zu diesem Zweck

ist es ausreichend genau den Widerstand der zwischen den Platten befindlichen Säure zu berechnen und als Widerstand der Zelle den zwei- bis dreifachen Wert desselben einzusetzen.

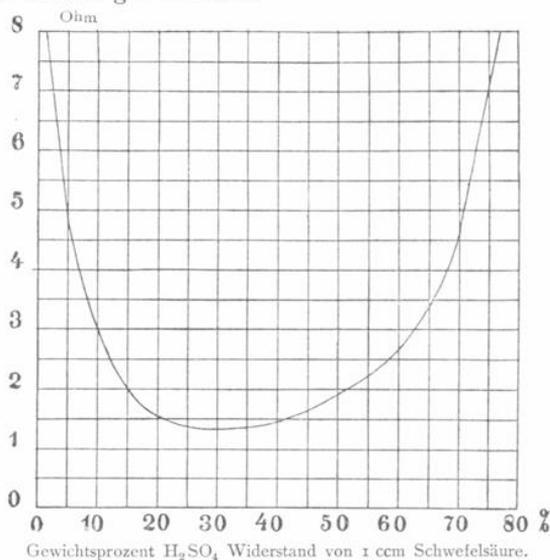


Fig. 30.

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1900.

Zur Berechnung des Säurewiderstandes entnimmt man den in Fig. 30 wiedergegebenen Messungen, von F. Kohlrausch den Widerstand von 1 ccm der verwandten Säure, multipliziert diesen mit dem in Centimetern gemessenen mittleren Plattenabstand und dividiert ihn durch die in Quadratcentimetern ausgedrückte Oberfläche der positiven Elektrode.

Die Berechnung des inneren Widerstandes des Accumulators aus der in dem letzteren bei Stromdurchgang auftretenden Wärmeentwicklung, wie kürzlich vorgeschlagen wurde, ist natürlich völlig unzulässig, da der grössere Teil der Wärme nicht in Gestalt von Joul'scher Wärme, sondern durch den Ausgleich der an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen der Schwefelsäure erzeugt wird; ausserdem ist diese Berechnung auch wegen der merklichen sekundären Wärme des Accumulators (vergl. S. 17 u. 18) unrichtig.

Auch die neuerdings noch immer gebrauchte Methode, den inneren Widerstand aus dem Spannungsunterschied der offenen und geschlossenen Zelle zu erschliessen, ist ebenso fehlerhaft, da die bei Stromschluss auftretende Polarisation den Spannungsverlust durch den inneren Widerstand vielfach übertrifft.

XVI.

Dichte und Prozentgehalt von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen nach Lunge und Isler.

Spez. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. Raum)	Grad Beaumé	Gewichts- prozent H_2SO_4	1 Liter enthält kg H_2SO_4	Spez. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. Raum)	Grad Beaumé	Gewichts- prozent H_2SO_4	1 Liter enthält kg H_2SO_4
1,000	0	0,09	0,001	1,065	8,7	9,47	0,102
1,005	0,7	0,83	0,008	1,070	9,4	10,19	0,109
1,010	1,4	1,57	0,016	1,075	10,0	10,90	0,117
1,015	2,1	2,30	0,023	1,080	10,6	11,60	0,125
1,020	2,7	3,03	0,031	1,085	11,2	12,30	0,133
1,025	3,4	3,76	0,039	1,090	11,9	12,99	0,142
1,030	4,1	4,49	0,046	1,095	12,4	13,67	0,150
1,035	4,7	5,23	0,054	1,100	13,0	14,35	0,158
1,040	5,4	5,96	0,062	1,105	13,6	15,03	0,166
1,045	6,0	6,67	0,071	1,110	14,2	15,71	0,175
1,050	6,7	7,37	0,077	1,115	14,9	16,36	0,183
1,055	7,4	8,07	0,085	1,120	15,4	17,01	0,191
1,060	8,0	8,77	0,093	1,125	16,0	17,66	0,199