

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Elektricität und Magnetismus

Winkelmann, Adolph August

1893

Die Accumulatoren

5) Erhöhung der Temperatur erzeugt eine Verminderung der Polarisation und zwar bei beiden Elektroden¹⁾.

6) Durch die Ablagerung der Gase an den Grenzflächen wird die Capillarconstante nicht nur von Quecksilber gegen Elektrolyte, sondern auch von Elektrolyten gegen einander geändert²⁾.

7) Die Reibung von Glas oder Papier auf elektrolytisch beladenem Platin wird geringer und zwar gleichgültig, ob das Platin mit *H* oder *O* beladen ist³⁾. Dies wurde zuerst von EDISON beobachtet.

8) Platinelektroden werden durch die Beladung mit den Gasen deformirt⁴⁾.

GRAETZ.

Die Accumulatoren.

1) Herstellung der Accumulatoren.

Ein jedes polarisirtes Voltmeter ist im Stande, dadurch, dass man seine Elektroden verbindet, einen galvanischen Strom zu liefern und zwar so lange, bis durch diesen Strom die vorher vorhandene Polarisation der Elektroden verschwunden ist. Die elektrische Energie, die zur Elektrolyse der Flüssigkeit des Voltmeters verwendet wurde, ist als potentielle chemische Energie aufgespeichert an den Elektroden und wird durch Schliessung des Stromkreises wieder in elektrische Energie verwandelt. Daraus ergibt sich nothwendig, dass die gesammte Energie, welche der Polarisationsstrom enthält, kleiner (oder höchstens gleich) sein muss der gesammten Energie, welche durch den ladenden Strom in das Voltmeter gebracht wurde. Ein polarisirtes Voltmeter ist daher ein Apparat, welcher eine gewisse Menge elektrische Energie in sich aufnehmen, sie in Form von potentieller chemischer Energie in sich aufgespeichert halten und sie dann zum Theil oder ganz in Form von elektrischer Energie wieder abgeben kann. Deshalb nennt man diejenigen polarisirten Voltmeter, welche diese Aufspeicherung in praktischer und verwendbarer Weise gestatten, Accumulatoren. Nachdem schon früher von RITTER, DANIELL und POGGENDORFF solche Accumulatoren oder Polarisationsbatterien, auch secundäre Elemente genannt, construirt waren, bei welchen die Polarisation durch Abscheidung von Gasen entstand, zeigte GASTON PLANTÉ⁵⁾ in einer Reihe von Untersuchungen, die vom Jahre 1859 bis zum Jahre 1879 sich erstreckten und die er nachher in dem unten citirten Werke zusammengefasst hat, dass von allen Metallen sich das Blei am besten zur Herstellung eines solchen Accumulators eigne. Er untersuchte Elektroden aus Kupfer, Silber, Zinn, Blei, Aluminium, Eisen, Zink, Gold, Platin und

¹⁾ POGGENDORFF, POGG. Ann. 61, pag. 619. 1844; 70, pag. 198. 1847; ROBINSON, Trans. Jr. Ac. 21, pag. 297. 1848; BEETZ, POGG. Ann. 79, pag. 109. 1850; CROVA, l. c. W. SCHMIDT, POGG. Ann. 107, pag. 561. 1859; HERWIG, WIED. Ann. 11, pag. 661. 1880; DRAPER, Phil. Mag. (5) 25, pag. 481. 1888.

²⁾ KROUCHKOLL, Compt. rend. 96, pag. 1725. 1883.

³⁾ KOCH, WIED. Ann. 8, pag. 92. 1879; WAITZ, WIED. Ann. 20, pag. 285. 1883; ARONS, WIED. Ann. 41, pag. 473. 1890; KOCH, WIED. Ann. 42, pag. 77. 1891. KROUCHKOLL, Compt. rend. 95, pag. 171. 1892.

⁴⁾ GOUV, Compt. rend. 96, pag. 1495. 1883; VOLTA, Riv. scient. industr. 15, pag. 284. 1883.

⁵⁾ GASTON PLANTÉ, Recherches sur l'électricité, deutsche Ausgabe von WALLENTIN, 1886.

fand, dass die elektromotorische Kraft eines secundären Elements, bei welchem die Elektroden aus Blei und die Flüssigkeit aus Schwefelsäure besteht, eine sehr grosse, nämlich mehr als 2 Volt ist. Um daher wirksame Accumulatoren aus Blei, welche einen starken Strom zu liefern fähig wären, zu construiren, kam es zunächst darauf an, denselben geringen innern Widerstand und den Platten sehr grosse wirksame Oberfläche zu geben. Nach einigen andern Versuchen stellte PLANTÉ deshalb seine Elemente in der Weise her, dass er zwei dünne Bleiplatten nahm, diese durch zwei Kautschukstreifen von ungefähr 1 cm Breite und $\frac{1}{2}$ cm Dicke trennte, und das ganze System spiralig zusammenrollte, so dass es zwei in einander stehende spiralige Elektroden bildete. Nach dem Zusammenrollen wurden die beiden Spiralen durch Querstücke aus Guttapercha zusammengehalten. An jeder Elektrode befindet sich noch ein Bleistreifen zur Stromzuführung. Die Elektroden wurden dann in ein Glasgefäss gesetzt, welches mit verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$) gefüllt war. Der chemische Vorgang, der im Allgemeinen bei der Ladung eines solchen Elements vor sich geht, ist der, dass die Schwefelsäure durch den Strom an der Kathode H, an der Anode O abgibt. Letzterer oxydirt die Bleiplatte zu Bleisuperoxyd, während erstere an der Bleiplatte sich anlagert, resp., wenn diese von der vorhergehenden Entladung oxydirt ist, sie reducirt. Schliesst man den Accumulator, so wird an der mit Bleisuperoxyd bedeckten Platte Wasserstoff reducirt und diese zu Bleioxyd verwandelt, während zugleich die andre Platte durch Oxydation des Wasserstoffs rein, resp. zu Bleioxyd wird. Nach der ersten Ladung und Entladung ist daher die Oberfläche der beiden Metalle bereits etwas verändert, sie besteht aus oxydirtem Blei, resp. reducirtem Bleisuperoxyd. Wenn man nun dieselbe Oxydation zum zweiten Mal wiederholt, so findet der Sauerstoff schon etwas aufgelockerte Schichten von Blei vor und kann tiefer in die Elektrode eindringen und daher mehr Blei in Superoxyd verwandeln, so dass das Element auch bei der Entladung einen länger dauernden Strom abgeben kann.

Diese letztere Eigenschaft der Bleiplatten, die PLANTÉ bemerkte, führte ihn dazu, seine Elemente durch eine lange dauernde Behandlung zu formiren. Ein solches Secundärelement wird lange Zeit, Monate lang, abwechselnd geladen und entladen, auch wohl in umgekehrter Richtung geladen und entladen. Bei jedem solchen Process dringt der oxydirende Sauerstoff tiefer in die Elektroden ein und es bildet sich daher bei der Reduction durch den Wasserstoff eine immer grössere Schicht schwammigen Bleis, welches nun bei jeder neuen Ladung den Sauerstoff leicht aufnimmt und sich ganz in Superoxyd verwandelt. Wenn das geschehen ist, dann tritt bei weiterer Ladung der Sauerstoff gasförmig an der Anode auf, zur Anzeige, dass die weitere Ladung nicht mehr aufgespeichert wurde.

Nach diesem Verfahren stellte PLANTÉ sehr wirksame Accumulatoren her und verwendete sie zu einer Reihe von physikalischen Versuchen, ohne dass er sie jedoch eigentlich technisch verwendete. Die lange Präparation der Elemente war der technischen Benutzung im Wege.

Diese Präparation lehrte 1880 FAURE¹⁾ abzukürzen und zugleich den Elementen bei gleichem Elektrodengewicht eine viel grössere Capacität zu geben, dadurch, dass er die Elektroden schon vor der Ladung mit einer Schicht von Bleisalzen oder Bleioxyden umgab, welche direkt bei der Reduktion das Blei in der schwammigen, porösen Form abscheiden liessen, wie sie zur Erzeugung einer

¹⁾ Das deutsche Patent ist vom 8. Febr. 1881.

grossen Aufnahmefähigkeit nothwendig ist. Am zweckmässigsten zeigte sich in dieser Beziehung das Bekleiden der Elektroden mit Mennige. Da die Mennige aber an den Elektroden nicht haftet, sondern abfällt, so befestigte FAURE sie dadurch, dass er auf jede Mennigeschicht eine Filzplatte legte und das Ganze, Bleielektroden, Mennigeschicht, Filzplatten zusammenrollte, wie es PLANTÉ gethan hat.

Ein solcher FAURE'scher Accumulator braucht in der That keine Formation. Sobald er einmal vollständig geladen ist, ist an der Anode die Mennige vollkommen in Bleisuperoxyd verwandelt, während die Kathode zu reinem Blei reducirt ist. Durch die Entladung reducirt sich die Anode zu Bleioxyd, die Anode oxydirt sich ebenfalls zu Bleioxyd, beide in solcher porösen Form, dass eine zweite Ladung wieder die ganze Schicht umwandeln kann.

Indess hatte die FAURE'sche Construction den Nachtheil, dass die Befestigung der Mennige durch die porösen Scheidewände aus Filz erstens keine genügende war, und dass zweitens die imprägnirten Filzstreifen dem Strom einen zu grossen Widerstand boten. Trotz der Befestigung fielen Brocken von Mennige oder von Blei auf den Boden des Gefässes, brachten Kurzschlüsse hervor und zerstörten dadurch in kurzem den Accumulator.

Es wurden darum gleich in der Folge (schon 1881) andre Befestigungsweisen für die wirksame Schicht erfunden und angewendet. Man machte nämlich die Elektroden nicht mehr massiv plattenförmig, sondern durchbrochen mit runden oder quadratischen Löchern oder gitterartig, so dass man die wirksame Schicht in die Löcher und Hohlräume einstreichen konnte, wodurch sie am Herabfallen verhindert wurde. Die erste derartige Construction der Elektroden rührt von VOLKMAR (1881) her und seit der Zeit sind eine grosse Reihe solcher verschiedener Elektrodenformen construirt und patentirt worden.

Nach jahrelangem Probiren sind jetzt die hauptsächlich benutzten Formen der Accumulatoren diejenigen der Electrical Power Storage Company in London, die KHOTINSKI Accumulatoren der Electricität MAATSCHAPPY in Rotterdam und die sogenannten Tudor-Accumulatoren der Accumulatorenfabrik Hagen.

Die Accumulatoren der E. P. S. C. bestehen aus Elektroden aus Blei, die quadratisch durchlocht sind. Die Löcher verengern sich von beiden Seiten aus von aussen nach der Mitte. Die positiven Platten werden mit einer Schicht gefüllt, welche aus einer knetbaren Mischung von Mennige und Schwefelsäure besteht. Die negativen Platten werden mit einer Schicht aus Bleiglätte und Mennige gefüllt. Beide Platten werden durch einen Strom besonders 48 Stunden lang formirt und nun jedes Element aus zwei negativen und einer dazwischen stehenden positiven Platte gebildet. Eine Reihe solcher Elemente werden zusammen in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure gebracht, wobei alle gleichnamigen Elektroden durch Löthung mit einander verbunden werden. Die Platten ruhen nicht auf dem Boden des Gefässes, sondern auf Glasprismen, um etwaige Kurzschlüsse durch herunterfallende Füllmasse zu vermeiden.

Die Accumulatoren DE KHOTINSKY bestehen aus Elektroden, die nebeneinander auf den Boden eines isolirenden Gefässes gelegt werden und mit Füllmasse gefüllt sind. Niedrige Scheidewände trennen die positiven von den negativen Elektroden.

Die Tudor-Accumulatoren, welche in Deutschland jetzt fast allein gebraucht werden, benutzen in der Hauptsache das PLANTÉ'sche Verfahren der Formirung und werden nur für die erste Zeit der Benützung auch mit einer FAURE'schen Schicht versehen. Bei den Tudor-Accumulatoren sind Bleiplatten

angewendet, welche mit horizontalen Nuten versehen sind. Dieselben werden nach dem PLANTÉ'schen Verfahren einige Wochen hindurch formirt, so dass sie eine $\frac{1}{2}$ mm dicke Schicht von Bleisuperoxyd besitzen. Für das erste Jahr wird ausserdem noch auf den Platten eine FAURE'sche Masse eingestrichen. Diese fällt allmählich heraus, aber während dieser Zeit ist durch die aufeinanderfolgenden Ladungen und Entladungen die eigentlich wirksame Schicht auf den Elektroden schon genügend stark geworden, um nun allein die Aufspeicherung weiter zu übernehmen.

Die negativen Platten sind ca. halb so stark wie die positiven. Gewöhnlich werden 6 negative und 7 positive Platten in ein Gefäss mit Schwefelsäure gebracht. Die gleichnamigen Platten sind unter einander verlöthet. Sie hängen in dem Gefäss, ohne den Boden zu berühren und sind durch Ebonitstreifen von einander getrennt.

2) Chemie der Accumulatoren.

Die einfache Ansicht, welche sich PLANTÉ von den chemischen Vorgängen in den Accumulatoren gebildet hat, reicht nicht aus, um dieselben vollständig zu erklären. Der erste hauptsächlichste Vorgang ist natürlich die Zersetzung von SO_4H_2 , die Bildung von H_2 und O und dadurch an der Anode die Bildung von PbO_2 . Nun geht aber, wie GLADSTONE und TRIBE¹⁾ gezeigt haben, ein Theil des Bleisuperoxyds durch Zersetzung der Schwefelsäure in Bleisulfat, PbSO_4 , über. Die zum Theil mit PbO_2 bedeckte Bleiplatte bildet nämlich mit der Schwefelsäure ein besonderes galvanisches Element, welches Lokalströme an der Anode erzeugt und das weisse Bleisulfat bildet. Dieses lässt sich direkt an der Anode beobachten. Das Bleisulfat wird nun durch den ladenden Strom allmählich auch wieder zersetzt und bildet mit der Flüssigkeit und der Bleiplatte wieder PbO_2 und H_2SO_4 .

Bei der Entladung ist nun zunächst an der Anode der Vorgang der, dass sich aus PbO_2 durch den sich anlegenden Wasserstoff zunächst $\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ bildet und dass das Bleioxyd mit der Schwefelsäure gleich darauf Bleisulfat bildet, während auch an der Kathode aus dem Bleioxyd Bleisulfat wird



Der Entladungsstrom hört auf, wenn beide Platten mit Bleisulfat bedeckt sind.

Bei einer neuen Ladung wird an der Anode Bleisuperoxyd gebildet, während die Reduction des Bleisulfats an der Kathode langsam vor sich geht²⁾.

Die verschiedenen Ansichten, die man über den chemischen Vorgang in einem Accumulator sich bilden kann, fallen nach SILV. THOMPSON unter folgende 5 Fälle.

- 1) PbO_2 wird durch Wasserstoff zu Pb reducirt.
- 2) PbO_2 wird durch SO_4H_2 zu PbSO_4 umgewandelt.
- 3) An der Kathode entsteht PbSO_4 , an der Anode Pb .
- 4) An beiden Elektroden entsteht PbSO_4 .
- 5) An der Kathode bildet sich zuerst PbO , dann PbSO_4 .

An der Anode bildet sich aus PbO_2 zuerst PbO , dann PbSO_4 .

Eine der beiden in 4 und 5 dargestellten Vorgänge ist vermuthlich der

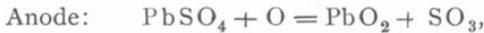
¹⁾ GLADSTONE und TRIBE, Elektrotechn. Zeitschr. 1882, pag. 332.

²⁾ Weitere Untersuchungen darüber s. ARON, El. Zeitschr. 1863, pag. 58 u. 100. 1887; CANTOR, Wiener Monatshefte für Chemie 2, pag. 438. 1888; W. KOHLRAUSCH u. HEIM, Elektrot. Zeitschrift 1889, pag. 327; STRECKER, Elektrol. Zeitschr. 1891, pag. 435.

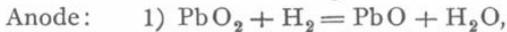
richtige, wahrscheinlich der in No. 5 angegebene, dessen Wärmewerth auch der thatsächlich beobachteten elektromotorischen Kraft der Accumulatoren entspricht.

Nach KOHLRAUSCH und HEIM sowie nach STRECKER lassen sich die Vorgänge an der Anode und Kathode bei der Ladung und Entladung durch folgende Formeln darstellen:

I. Ladung.



II. Entladung.



Das Bleisulfat ist für die Haltbarkeit des Accumulators schädlich, weil es sich wenig löst und so ein allmähliches Zerfallen der wirksamen Schicht durch mechanische Wirkungen veranlasst.

3) Eigenschaften und Behandlung der Accumulatoren.

Wenn ein (für praktische Zwecke) entladener Accumulator offen steht, so beträgt seine Potentialdifferenz 1·9—1·95 Volt. Ladet man ihn — und zwar wird stets eine bestimmte maximale Stromstärke zum Laden vorgeschrieben, welche von der Grösse der Platten abhängt, damit für die Umsetzung in Superoxyd auch genügend Zeit ist — so steigt die Spannung zuerst bald auf 2·1 Volt., wächst dann zuerst langsam, dann rascher auf 2·35—2·45 Volt. und bleibt dann constant, wobei dann weiter keine Oxydation und Reduction mehr stattfindet. Man ladet also nur so lange, bis die Spannung von 2·45 Volt. erreicht ist. Hört man mit dem Laden auf, so sinkt die Spannung, wenn das Element offen bleibt, auf 2·0 bis 2·05 Volt.

Beim Laden ändert sich das specifische Gewicht der Säure regelmässig¹⁾ von etwa 1·11 bis etwa 1·2.

Entladet man den Accumulator — und auch dafür wird aus demselben Grunde eine maximale Stromstärke vorgeschrieben — so beginnt die Spannung mit 1·92—1·95 Volt. und sinkt dann langsam auf 1·8—1·75 Volt. Nachher würde sie sehr rasch weiter sinken, man hört daher bei 1·8 Volt. mit der Entladung auf. Bei offenem Stehen im entladenen Zustand restaurirt sich das Element — durch Umbildung von SO_4Pb in PbO_2 — wieder bis zur Spannung von 1·9 Volt. Die normale Stromstärke wird so bemessen, dass auf 1 cm^2 beider Flächen der Anode 0·5—0·7 Ampère kommen²⁾.

Der Widerstand der gebräuchlichen Accumulatoren ist wegen ihrer grossen Fläche sehr klein. Er beträgt pro Zelle gewöhnlich weniger als 0·005 Ohm.

Zum Laden von Accumulatoren nimmt man am besten Nebenschlussdynamomaschinen, da diese keine Umkehrung der Polarität erleiden, wenn selbst der Accumulatorenstrom den Maschinenstrom überwiegt. Bei Gleichstrommaschinen und Compoundmaschinen muss man den Maschinenstrom erst in einen Rheostaten schicken, seine Richtung controlliren und dann auf den Accumulator einschalten. Die Accumulatoren werden, wenn die Spannung der Maschinen ausreicht, am besten alle hinter einander geladen. Ist das nicht der

¹⁾ ARONS, l. c.

²⁾ W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 34. pag. 586. 1888.

Fall, so kann man sie durch geeignete Commutation in zwei Hälften oder drei Drittel u. s. w. parallel schalten und sie so laden.

Die Accumulatoren werden zum Betrieb von Glühlampen, Bogenlampen, Elektromotoren benutzt. Die Schaltung, die man dabei anwendet, ist die, dass man zwischen die beiden Hauptleitungen, die von der Maschine ausgehen, die Accumulatoren sowohl, wie die Verbrauchsapparate (Glühlampen, Bogenlampen, Elektromotoren) parallel schaltet. Der Nutzeffekt der Accumulatoren ist das Verhältniss der bei der Entladung aus dem Accumulator gelieferten Energie zu der bei der Ladung in ihn hineingegebenen Energie. Diese Energiemenge wird gemessen durch das Produkt aus Spannung, Stromstärke und Dauer der Entladung, resp. Spannung, Stromstärke und Dauer der Ladung. Ueber den Nutzeffekt sind eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht¹⁾. Da die Entladung nicht bis zur völligen Erschöpfung des Accumulators getrieben werden kann, so lässt sich die entsprechende Energie bei der Entladung auch nur bis zum Abfall der elektromotorischen Kraft auf 1·80 Volt. in Rechnung ziehen. Bei der Ladung tritt umgekehrt, wenn man mit der normalen Stromstärke ladet, schon bei 2·4 Volt. eine sichtbare Gasentwicklung auf, ohne dass jedoch die Ladung des Accumulators damit vollendet ist. Vielmehr steigt die Spannung noch weiter, zum Beweis, dass sich noch mehr PbO_2 bildet. Die aufsteigenden Gase sind aber nutzlos entwickelt und beeinflussen die Grösse der Ladeenergie. Um die Gasentwicklung zu vermeiden, müsste man von diesem Moment an nicht mit der normalen Stromstärke laden, sondern mit einer allmählich abnehmenden, die immer so bemessen wäre, dass kein Gas auftritt. Dies thut man nun in der Praxis gewöhnlich nicht, sondern ladet bis zum Ende mit der normalen Stromstärke. Es wird daher beim Laden praktisch mehr Energie aufgewendet, als eigentlich nothwendig ist. Unter diesen Umständen ist der Nutzeffekt der neueren Accumulatoren (TUDOR'schen Systems) ca. 75%.

In Bezug auf die weiteren technischen Einzelheiten und die technischen Anwendungen der Accumulatoren muss auf die Werke verwiesen werden:

HOPPE, Die Accumulatoren, 2. Aufl., Springer 1892.

ZACHARIAS, Die Accumulatoren, Jena 1892.

HEIN, Die Accumulatoren, Leipzig 1892.

GRAETZ.

¹⁾ AYRTON u. PERRY, Phil. Mag. (5) 14, pag. 41; ARONS, Elektr. Zeitschr. 1882, pag. 226. 1883; pag. 342; HALLWACHS, WIED. Ann. 22, pag. 84. 1884.

Druckfehlerverzeichnis und kleine Zusätze.

pag. 78 Zeile 25 von oben soll heissen: Nach der Capacitätsmethode mit Apparaten von J. J.

THOMSON hat CASSIE.

„ 116 Tabelle, Spalte 2, lies »Campher« statt »Kampfer«.

„ 133 Zeile 15 von oben lies » P_2 « statt P_3 .

„ 139 „ 5 „ „ „ »Elektrische Ströme« pag. 202.

„ „ „ 15 „ „ „ »Elektrische Ströme« pag. 191.

„ 141 „ 7 „ „ „ ist »der« zu streichen.

„ 153 ist in der rechten Ecke der Figur 37 der Buchstabe B hinzuzufügen.

„ 156 Zeile 17 von oben ist der Abstand zwischen 0·997 und KITTLER zu streichen, also zu lesen $E = 0·997$ Kittler = 1·171 Volt.