

Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie III*

Galvanische Stromerzeugung in Primär- und Sekundärelementen

Von Prof. Dr. FRIEDRICH MÜLLER, Domat/Ems

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Holzverzuckerungs-AG.

Sekundärelemente (Akkumulatoren)⁴

Seit etwa neunzig Jahren sind in der Entwicklung der Akkumulatoren (Sammler) keine entscheidenden Änderungen oder Fortschritte in elektrochemischer Richtung zu verzeichnen, was die Auswahl der stromliefernden Vorgänge anbetrifft. Nach wie vor existieren nur zwei bewährte Typen: der Bleiakkumulator und der alkalische Nickel/Eisen- bzw. Nickel/Cadmium-Akkumulator (auch «Stahlsammler» genannt).

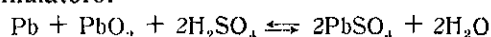
Beim Bleiakkumulator in seiner so einfachen Kombination trifft eine Reihe günstiger Umstände zusammen. Die hohe Überspannung sowohl des Wasserstoffs wie des Sauerstoffs an Blei ermöglicht überhaupt erst das Arbeiten des Bleiakkumulators. Die Bleidioxymbildung und Zersetzung beim Laden und Entladen erfolgt bei mäßigen Stromdichten weitgehend reversibel, das Dioxyd leitet sehr gut, scheidet sich festhaftend auf der Elektrode ab, ist im Elektrolyten praktisch unlöslich, außerdem ein Depolarisator mit hohem positivem Oxydations/Reduktions-Potential und guter Depolarisationsgeschwindigkeit. Das Bleisulfat kristallisiert ebenfalls festhaftend auf der Elektrode aus und behindert trotz schlechter Leitfähigkeit auf Grund seiner porösen Struktur den Stromdurchgang nicht. Der Elektrolyt Schwefelsäure leitet in den verwendeten Konzentrationen ausgezeichnet, so daß der innere Widerstand des Bleiakkumulators sehr niedrig bleibt.

Der Zweite Weltkrieg mit seinen riesigen Anforderungen auch auf diesem Gebiet brachte enorme

Produktionssteigerungen. Allein in den USA wurde in der letzten Kriegsphase vom jährlichen Bleiverbrauch von einer Million Tonne fast ein Drittel für Bleiakkumulatoren verwendet! Zahlreiche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten wurden durch die Kriegserfordernisse veranlaßt, zum Teil auch schon in der Vorkriegszeit durchgeführt.

Zur Beurteilung der Akkumulatoren bedient man sich bekanntlich verschiedener Maßzahlen, von denen die wichtigsten die Amperestundenkapazität (oft schlechthin als Kapazität bezeichnet), und die Wattstundenkapazität (Produkt von Ah-Kapazität und mittlerer Entladespannung) sind, die man auf die Gewichts- (und für verschiedene Zwecke auch auf die Raum-) Einheit bezieht (Energie- oder Arbeitsausbeute in Wh/kg oder Wh/dm³). Häufig dient zur Charakterisierung auch der reziproke Wert, den man als Energie- oder Arbeitsgewichtsaufwand (Energiegewicht = Gewicht bzw. Volumen pro Wh) bezeichnen kann. Unter dem Ah- bzw. Wh-Wirkungsgrad versteht man das Verhältnis der Elektrizitätsmengen in Ah bzw. Energiemengen in Wh bei der Entladung und Ladung — unter festgesetzten Bedingungen der Stromstärke, Spannung und Temperatur; es beträgt in Ah etwa 90 %, in Wh etwa 77 % (bei einer mittleren Entladespannung von 1,95 V). Weiterhin interessiert oft der sogenannte Leistungsgewichtsaufwand (Leistungsgewicht) während einer bestimmten Zeit (z. B. Gewicht pro geleistete Watt in 1 Stunde (= Energieaufwand × Zeit)). Auch der Temperaturkoeffizient der Kapazität ist von Interesse. Auf die methodische Durchführung von Messungen zur Bestimmung solcher Daten soll hier nicht eingegangen werden, sie ist in letzter Zeit wesentlich verbessert und automatisiert worden.

Die Zahlenwerte solcher Daten hängen wegen der Polarisationsverhältnisse stark von den Entladebedingungen ab. Aus der Arbeitsgleichung des Pb-Akkumulators:



kann man den Ah- bzw. Wh-Aufwand leicht theoretisch berechnen und ihn mit den tatsächlich erreichten Werten vergleichen. Nach der obigen Gleichung

* Schluß des in *Chimia* 4, 83 (1950) begonnenen Artikels.

⁴ Übersichts- und Fortschrittsberichte: siehe z. B. VINAL, *Storage Batteries* (New York 1940); ROSE, *Trans. Electrochem. Soc.* 81, 112 (1942), 85, 10 (1944), 87, 9 (1945), 89, 38 (1946); VINAL, *Trans. Electrochem. Soc.* 91, 35 (1947); DROTSCHMANN/MOLL, *Die Fabrikation von Trockenbatterien und Akkumulatoren* (Leipzig 1941); DROTSCHMANN, *Arch. Metallkde.* 1, 143 ff. (1947); JUMAU, *Rev. Gén. Electr.* 56, 281 (1947) [Franz. Patente über Bleisammler]; THOMAS, *J. Electrochem. Soc.* 93, 56 N (1948); ferner: BIOS Final Report No. 384, 1129.

würde man bei völliger Ausnützung der Grundstoffe Pb, PbO₂ und H₂SO₄ theoretisch rund 12 g/Ah brauchen, oder anders ausgedrückt würde 1 kg der aktiven Massen eine Strommenge von etwa 85 Ah liefern. Dabei ist aber noch nicht berücksichtigt, daß ja von Schwefelsäure ein Überschuß da sein muß, weil die theoretisch zugrunde gelegte Menge nur die umgesetzte Menge bedeutet und außerdem auf reine Schwefelsäure ohne Wasser bezogen ist. Das Trägermaterial, die Leitmassen, Ableitungen usw. sind in der Berechnung nicht inbegriffen, so daß man schon theoretisch wesentlich weniger Ah pro kg gewinnen kann, als oben angegeben ist. In der Praxis wird eine vollständige Ausnützung der aktiven Massen auch nicht annähernd erreicht, sie beträgt im Höchstfalle unter besonders günstigen Umständen 50—60 %. Dabei hängt der Ausnützungsgrad sehr stark von der Art und Dicke der Platten und der Entladungsdauer, d. h. Entladestromstärke bzw. Stromdichte ab. Bei langsamer, z. B. zehnstündiger Entladung liefern z. B. gewisse Groboberflächensammler etwa 5 Ah/kg bzw. 10 Wh/kg (bei einer mittleren Entladespannung von 2 V), Gitterplattensammler 16 Ah/kg bzw. 32 Wh/kg und im Krieg entwickelte Spezialsammler mit sehr dünnen Platten 20—25 Ah/kg bzw. 40—50 Wh/kg. Bei Starkstromentladungen innert fünf Minuten sind dagegen die Werte bei den gleichen Typen: 0,85 Ah/kg (1,3 Wh/kg, hier ist die mittlere Entladespannung wesentlich niedriger), 3,5 Ah/kg (5,2 Wh/kg) und 10 Ah/kg (17 Wh/kg). Man sieht dabei übrigens, daß die Steigerung durch Wahl anderer Plattentypen bei der Starkstromentladung sich mehr auswirkt. Je höher die Stromstärke bzw. Stromdichte ist, um so weniger können die stromliefernden Vorgänge in das Elektrodensystem hineinreichen. Eben aus diesem Grunde muß man die aktive Masse immer weitergehend in dünnere Platten unterteilen und dadurch die Diffusionsverhältnisse und die Berührungsflächen mit der Säure verbessern, obwohl dieses Bestreben an der mechanischen Haltbarkeit bald eine Grenze findet — und dadurch auch das Verhältnis von aktiver Masse zu dem benötigten Trägermaterial ungünstiger wird. Neben der Diffusion ist für die gegenüber der theoretischen verringerte praktische Kapazität die Widerstandserhöhung der aktiven Masse durch das nicht- bzw. sehr schlecht leitende Bleisulfat und seine diffusionshindernde Porenverstopfung und schließlich auch die Widerstandserhöhung des Elektrolyten infolge der abnehmenden Säurekonzentration verantwortlich zu machen⁵. Auch die Struktur des Kontakts zwischen der aktiven Masse und dem Träger spielt eine wichtige Rolle. Das gleiche gilt

⁵ Messungen mit Tabellen von R_i und Temperaturkoeffizienten: siehe z. B. GÉNIN, Rev. Gén. Electr. 56, 159 (1947).

für die Diffusion der Säure zu den und in den Platten — wobei die negativen Platten immer eine große Volumporosität und grobe Poren besitzen —, nicht mehr dagegen bei hohen Stromdichten, wo es vielmehr auf die wahre Porenoberfläche, d. h. auf die Größe der Berührungsfläche zwischen den aktiven Massen und dem Elektrolyten innerhalb der Poren ankommt. Bei immer höheren Stromdichten ist die Zeit zum Hineindiffundieren der Säure in die Poren, die dann zudem noch leichter mit Bleisulfat abgedeckt werden, zu kurz; praktisch arbeitet dann nur die Oberflächenschicht der aktiven Massen in Berührung mit der Säure.

Die eben erörterten Verhältnisse haben zu zahlreichen Untersuchungen Anlaß gegeben, auch zu Porositätsmessungen⁶, wobei man aus der Volumporosität und dem Porendurchmesser die wahre Porenoberfläche berechnen kann. Für die Struktur der Oberfläche und auch die Diffusion ist der Zusatz von Spreizmitteln (*expanders*) wichtig, von denen die gebräuchlichsten bisher Bariumsulfat (im Verhältnis von etwa 1 % der Masse) und Ruß (0,5 %) waren. Sie werden den negativen Platten zugesetzt, um deren die Kapazität verringernde Schrumpfung zu vermindern, welche durch Kornvergrößerungen und Volumänderungen verursacht wird. Auch organische Spreizmittel — von denen schon früher u. a. Lignin bzw. Ligninderivate verschiedentlich Anwendung fanden — wurden in neuerer Zeit verwendet⁷. Ein Teil dieser Mittel wird am schwammigen Blei adsorbiert, verhindert die zu sehr abdeckende Abscheidung des PbSO₄ und verringert dessen Teilchengröße, so daß ein größerer Teil der Bleioberfläche für den Entladungsvorgang freibleibt. Außerdem wird scheinbar auf der Oberfläche des gleichzeitig zugesetzten Bariumsulfats das PbSO₄ abgeschieden. Die Kapazität ist merklich höher als ohne Spreizmittelzusatz; besonders ist dies wichtig für Starkstromentladungen bei niedrigen Temperaturen. Eine ausführlichere Behandlung verschiedener Zusatzmittel (mit Patent- und Literaturverzeichnis) gibt RITCHIE⁸, über Zusätze für weitere Zwecke s. DROTSCHMANN⁹.

Die schon erwähnten Volumänderungen der aktiven Massen infolge ihrer verschiedenen Dichte könnten übrigens bewirken, daß eine ideale 100prozentige

⁶ HAUER, Trans. Electrochem. Soc. 78, 231 (1940), 79, 268 (1941); SAMSONOW und KUSNEZOWA, J. Org. Chem. [russ.] 4, 318 (1941); BÉCOT, Rev. Gén. Electr. 47, 203 (1940); DROTSCHMANN, Batterien 11, 207 (1943), Arch. Metallkde. 1, 179 (1947); Methodik: siehe auch: MANEGOLD, Koll.-Z. 81, H. 1 (1937); BJERRUM und MANEGOLD, Koll.-Z. 43, 5 (1927); MANEGOLD und SOLF, Koll.-Z. 55, 273 (1931).

⁷ WILLIHNGANZ, National Lead Co. Res. Labor, Publ. 46 (1940), 63 (1942); Trans. Electrochem. Soc. 79, 243 (1941), 92, 281 (1947).

⁸ RITCHIE, Trans. Electrochem. Soc. 92, 229 (1947).

⁹ DROTSCHMANN, Arch. Metallkde. 1, 184 (1947); HOEHNE, Chem. Fabrik 9, 259 (1936).

Ausnutzung der Massen (wenn sie möglich wäre) zum mechanischen Reißen und Zerfall der Platten führen würde. Bei der Ladung erfolgt eine Umwandlung der aktiven Massen bei den Negativen bis etwa 90 %, bei den Positiven bis maximal 95 %.

Die Menge des Elektrolyten, also der Schwefelsäure, bestimmt die Kapazität des Sammlers (wobei es auf die für den elektrochemischen Vorgang benötigte Menge am Reaktionsort der Oberfläche bzw. in den Poren der Massen ankommt). Die Konzentration der Säure beeinflusst die Spannung (und damit auch die Wh-Kapazität), die Selbstentladung und die Lebensdauer. Von Bedeutung ist auch der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der Säure, welcher seinerseits mit der Temperatur und Dichte der Säure variiert. Der spezifische Widerstand, und auch die Viskosität — deren Auswirkung noch stark von der Plattenstruktur, d. h. der Porosität, abhängt — sind in konzentrierter Schwefelsäure stärker temperaturabhängig als in verdünnter und beeinflussen daher in stärkerer Säure auch die Kapazität mehr als in verdünnter¹⁰. Mit sinkender Temperatur nimmt die Kapazität stark ab, um so stärker, je höher die Belastung (Entladestromstärke bzw. Stromdichte) ist¹¹. Eine eingehende theoretische und experimentelle Untersuchung über die Abhängigkeit der EMK von der Temperatur und Säurekonzentration findet sich bei HAMER¹².

Wegen der Anforderungen an das Akkumulatorenblei bzw. die Legierungen und die Füllmassen muß auf die Literatur verwiesen werden¹³, über Blei-Calcium-Legierungen, Zusätze von Wismut usw. siehe z. B. HOEHNE¹⁴, THOMAS¹⁵ u. a. Im Kriege machte sich die Knappheit an Antimon, welches dem Blei in Mengen von 5–12 % zugesetzt wurde, sehr erschwerend bemerkbar. Antimon begünstigt die Selbstentladung der positiven wie auch der negativen Platten (an die es auch durch Diffusion in gelöstem Zustand von den Positiven gelangt), besonders bei höheren Säurekonzentrationen und Temperaturen¹⁶. FINK und

DORNBLATT¹⁷ schlagen vor, einer Bleilegierung mit 4 % Sb 0,1 % Ag zuzusetzen.

Für die Lebensdauer und Lagerfähigkeit der Bleiakkulatoren spielt auch die Selbstentladung eine wichtige Rolle¹⁸. Diese ist bekanntlich in den negativen Platten durch eine langsame chemische Umsetzung des schwammigen Bleis mit der Schwefelsäure bedingt, stark begünstigt durch eventuelle Verunreinigungen der Säure, welche die Überspannung des Wasserstoffes herabsetzen, in gleichem Sinne wirken auch Temperaturerhöhung und steigende Säurekonzentration, weiterhin wird auch Blei durch gelösten Sauerstoff in Gegenwart von Schwefelsäure oxydiert. An den positiven Platten wird die Selbstentladung in der Hauptsache durch eine Lokalelementwirkung verursacht, bei welcher Pb und PbO₂ in Schwefelsäure an der Berührungsfäche von Masse und Gitter kurzgeschlossen miteinander reagieren, hier in stärker konzentrierter Säure weniger als in verdünnter. Eine Steigerung der Ansützung in Starkstromentladungen setzt die Lebensdauer herab. Auch hier spielt neben den dünneren und damit größere Berührungsflächen enthaltenden Platten die höhere Temperatur eine Rolle, deren günstige Wirkung auf die Kapazitätssteigerung infolge der Abnahme von innerem Widerstand und Viskosität durch die steigende Selbstentladung zum Teil kompensiert wird.

Eine zu hohe Säurekonzentration zerstört die Gitter rasch, in zu verdünnter Säure wächst die Sulfatierung in schädlicher grober Form zu stark an. Zusätze gewisser Sulfate wirken hier durch Herabsetzung der Korngröße des Bleisulfates günstig. Das für die Lebensdauer der Negativen schädliche Schrumpfen wird wie schon erwähnt durch Zusätze von Spreizstoffen eingeschränkt; bei Verwendung von Holzseparatoren werden aus diesen ligninsulfosaure Salze herausgelöst, welche ebenfalls die Schrumpfung verringern.

Mit sinkender Temperatur nimmt die Selbstentladung ab, ebenso aber auch die Kapazität. Man hat viel Arbeit darauf verwendet, um den Bleiakkumulator bei tiefen Temperaturen arbeitsfähig zu erhalten, ohne daß dieses Problem zufriedenstellend gelöst worden wäre. Der Gefrierpunkt der Schwefelsäure hängt stark von deren Konzentration ab. Er beträgt etwa für Säure vom spezifischen Gewicht 1,30: — 70°, 1,24: — 46°, 1,18: — 21°, 1,12: — 10°C. In bezug auf das Einfrieren des Elektrolyten ist also der Akkumulator nur in entladener bzw. halbgela-

¹⁰ Siehe auch VINAL und CRAIG, J. Res. Nat. Bur. Stand. **10**, 781 (1933), **13**, 689 (1934).

¹¹ LINDEN, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 223 (1947).

¹² VOSBURGH und CRAIG, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2009 (1929); HAMER, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 9 (1935); HARNED und HAMER, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 27, 35 (1935); CRAIG und VINAL, J. Res. Nat. Bur. Stand. **24**, 475 (1940).

¹³ Siehe z. B. VINAL, Storage Batteries (1940); DROTSCHMANN, Arch. Metallkde. **1**, 159, 175 (1947); VINAL, CRAIG und SYNDER, J. Res. Nat. Bur. Stand. **10**, 795 (1933).

¹⁴ HOEHNE, Z. Metallkde. **30**, 52 (1938); Metallwirtschaft **21**, H. 15/16 (1942), **23**, 60 (1944); Arch. Metallkde. **2**, 311 (1948); BOUTON und PHIPPS, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 305 (1947) [Analyse].

¹⁵ THOMAS, FORSTER und HARING, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 313 (1947); siehe auch BYFIELD, Trans. Electrochem. Soc. **79**, 259 (1941).

¹⁶ ZACHLIN, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 365 (1942), **92**, 259 (1947).

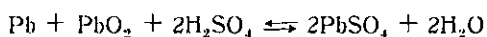
¹⁷ FINK und DORNBLATT, Trans. Electrochem. Soc. **79**, 269 (1941).

¹⁸ Siehe z. B. DROTSCHMANN, Arch. Metallkde. **1**, 156 (1947) [auch über den Einfluß von Zusätzen]; HOEHNE, Arch. Metallkde. **3**, 185 (1949); ZACHLIN¹⁰; HOFMANN, Werkstoffe und Korrosion **1**, 47 (1950).

denem Zustand gefährdet¹⁹. Die Viskosität nimmt mit abnehmender Temperatur zu, ebenso der innere Widerstand und die Polarisationsspannung. In den negativen Platten nimmt der Porositätsgrad bis etwa -15°C linear, von da an steiler ab, während bei den positiven Platten dieser Einfluß praktisch zu vernachlässigen ist. Bei Temperaturen von -40°C ist es praktisch unmöglich, den Bleiakкумуляtor zu laden, und in diesem Falle immer noch der beste Ausweg, ihn durch Außenheizung auf die richtige Temperatur zu bringen. Bei hohen Entladestromstärken und niedrigen Temperaturen tritt an der negativen Elektrode eine beträchtliche Übersättigung des Elektrolyten mit Bleisulfat und plötzlicher Kristallabscheidung ein. Über den Einfluß der Temperatur auf die Formierung der Platten liegt nur unvollständiges Material vor²⁰; das Formieren bei niedrigen Temperaturen erhöht die Anfangskapazität, verringert aber die Lebensdauer.

Die Frage der Separatoren (Scheider) kann hier im einzelnen nicht behandelt werden²¹. Im Interesse einer hohen Belastbarkeit und eines entsprechend geringen Plattenabstandes wurde die Herstellung geeigneter Separatoren besonders wichtig. Holz-, mikroporöse Gummi- und Kunststoffscheider aus feinen Polysterenfasern, Igelit PCU, Ebonit, Bnna, Mipolam, Glasfasern mit Gummi kombiniert usw. wurden weiterentwickelt. Auch in den USA bedeutete im Zweiten Weltkrieg die Knappheit an Rohgummi für diese Zwecke eine große Schwierigkeit.

Die Theorie der stromliefernden Vorgänge im Akkumulator hat in den letzten Jahren keine besonderen Arbeiten mit neuen Ergebnissen gezeitigt²². Ihre thermodynamische Behandlung ist vor nunmehr vierzig Jahren in vorbildlicher Weise schon durch DOLECALEK²³ erfolgt und hat seitdem in der Hauptsache nur Ergänzungen durch neue thermodynamische und thermochemische Daten benötigt. Die «Doppelsulfattheorie» hat sich im allgemeinen durchgesetzt, nach welcher Ladungs- und Entladungsvorgänge durch das Schema:



gekennzeichnet werden (\rightarrow = Entladung, \leftarrow = Ladung). Der Name «Doppelsulfat» soll andeuten, daß

¹⁹ SANDMEIER, *Techn. Mitt.* (Schweiz. Tel. Telegr. Verw.) **24**, 272 (1946).

²⁰ HATFIELD und BROWN, *Trans. Electrochem. Soc.* **72**, 361 (1937); GREENBURG und CALDWELL, *Trans. Electrochem. Soc.* **80**, 71 (1941); LYNES, HOVORKA und WELLS, *Ind. Eng. Chem.* **37**, 776 (1945).

²¹ Siehe z. B. VINAL, *4*, S. 45 ff.; ferner: BIOS Final Report No. 1129, 18, 45, 55.

²² VINAL, *4*, S. 163; DROTSCHMANN, *Arch. Metallkde.* **1**, 148 (1947); VINAL, *Electronic Eng.* **67**, 456 (1948); CRAIG und VINAL, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **22**, 55 (1939).

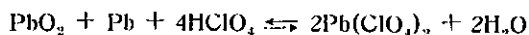
²³ DOLECALEK, *Die Theorie des Bleiakкумуляtors* (Halle 1904).

bei der Entladung Bleisulfat sowohl an der Anode wie an der Kathode gebildet wird. Noch nicht geklärt im einzelnen ist bisher der kinetische Reaktionsmechanismus der Vorgänge, d. h. die beim Reaktionsablauf eventuell auftretenden Zwischenstufen. Zur Aufklärung dieser Vorgänge mittels mikroskopischer, röntgenographischer, elektronenoptischer und elektronenmikroskopischer Methoden sind außer früheren amerikanischen Untersuchungen in neuester Zeit besonders von schweizerischer Seite unter der Leitung von FEITKNECHT von GROSSENBACHER und GÄUMANN wichtige Arbeiten durchgeführt worden²⁴. Danach ist die Kristallgröße des PbSO_4 an der entladenen Platte etwa 5–10mal größer (etwa 2×10^{-4} cm) als die des PbO_2 an der geladenen (10^{-5} cm). Letzteres besteht häufig aus mikroporösen Aggregationen kleinerer Teilchen zusammen mit dem stets noch vorhandenen PbSO_4 . Bei der Ladung wird das zunächst vorhandene (bzw. bei der Formation gebildete) PbSO_4 — eventuell über intermediär gebildetes $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ und Hydrolyse — in PbO_2 übergeführt, welches in die Sulfatkristalle hineinwächst und diese fortlaufend aufzehrt. Es liegt hier eine topochemische Umsetzung im festen Zustand vor, wodurch poröse Pseudomorphosen $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ entstehen. In diesen finden sich immer Einschlüsse des Ausgangsmaterials, welches durch mangelnden Kontakt mit dem PbO_2 nicht völlig umgewandelt werden kann. Dieser Kontakt spielt eine wichtige Rolle, welche natürlich sehr von den Entladungsbedingungen, der Dicke und Oberflächenstruktur des Trägermaterials usw. abhängt. Bei der Entladung liefert das PbO_2 Pb^{2+} -Ionen. Diese wachsen auch bei langen Entladungen als PbSO_4 auf den noch vorhandenen Sulfatsplittern auf und liefern so relativ große Kristalle, deren Größe von der Anzahl vorhandener Keime und den Entladungsbedingungen, insbesondere der Stromstärke, abhängig ist. Die sehr instruktiven elektronenmikroskopischen Aufnahmen GÄUMANNs zeigten, daß bei der Ladung die Kristalle durchfressen oder unregelmäßig angefressen werden, während bei der Entladung die Sulfatbruchstücke wieder zu großen glatten Kristallen anwachsen. Auf Einzelheiten auch über die gleichzeitig durchgeführten elektrochemischen Messungen kann hier nicht mehr eingegangen werden. Jedenfalls verspricht die Fortführung solcher morphologischer elektronenmikroskopischer Untersuchungen weitere auch für die Praxis wertvolle Aufschlüsse. Freilich stößt das Erkennen von eventuellen Zwischenprodukten wegen deren kurzer Lebensdauer und Veränderung durch die Arbeitstemperaturen bei der

²⁴ FEITKNECHT und GROSSENBACHER, *Chimia* **1**, 117 (1947) [Vortragsreferat]; GROSSENBACHER, *Diss.* Bern 1947; GÄUMANN, *Diss.* Bern 1949.

Präparierung im Elektronenmikroskop auf große Schwierigkeiten.

Zu erwähnen sind noch neuere Arbeiten, Varianten des Bleiakкумуляtors mit Ersatz der Schwefelsäure durch andere Elektrolyte zu schaffen. Maßgebend dafür waren die Erwägungen, daß das PbO_2 im Bleiakкумуляtor²⁵ in seinem Ausnützungsgrad besonders bei hohen Entladestromdichten und niedrigen Temperaturen durch die Bildung des unlöslichen Bleisulfates bei der Entladung begrenzt wird, ebenso das Blei in der negativen Elektrode. Man könnte hier einen Fortschritt vor allem hinsichtlich der Belastbarkeit und der Verwendung bei tieferen Temperaturen durch Benutzung von Elektrolyten, die lösliche Sulfate bilden, erwarten. In dieser Richtung sind einige Arbeiten über Bleiakкумуляtoren mit Perchlorsäure, Borfluorwasserstoffsäure und Siliciumfluorwasserstoffsäure durchgeführt worden²⁶. Die stromliefernde Reaktion in einem Perchlorsäureelement ist derjenigen im normalen Bleiakкумуляtor ganz analog:



Da das Bleiperchlorat löslich ist, werden die Elektroden nicht wie durch das Bleisulfat abgedeckt, so daß man mit wesentlich höheren Stromdichten (bis zu 50 A/dm^2) belasten kann. Das Bleidioxid wird aus Nitratlösungen auf Trägermetallen niedergeschlagen, am besten auf Nickel oder nickelplattiertem Al, Fe oder Cu; als Negative dienen Bleibleche oder bleiplattierte Metalle. Die Elemente arbeiten noch bei -40°C mit genügender Kapazität. Die Entladungscharakteristik hängt außer von der Stromdichte auch von der Säurekonzentration und der Temperatur ab. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die Literatur verwiesen werden²⁶. Die Batterien wurden im Zweiten Weltkrieg für militärische Sonderzwecke bei extremen Bedingungen entwickelt und oft auch nur für einmalige Starkstromentladung als Primärelemente verwendet; sie waren als Füllelemente ausgebildet, denen der Elektrolyt erst kurz vor der Inbetriebnahme zugefügt wurde. Weitere Entwicklungsarbeiten sind notwendig, vor allem zur Verringerung der Selbstentladung in geladenem bzw. halbgeladenem Zustand in den positiven Platten. HBF_4 scheint in dieser Beziehung der HClO_4 überlegen zu sein.

²⁵ Neuere Messungen über dessen elektrische Leitfähigkeit: siehe THOMAS, J. Electrochem. Soc. 94, 42 (1948).

²⁶ SCHRODT, OTTING, SCHOEGLER und CRAIG, Trans. Electrochem. Soc. 90, 405 (1946); WHITE, POWER, McMURTRIE und PIERCE, Trans. Electrochem. Soc. 91, 73 (1947); SCHRODT, CRAIG und VINAL, Rep. Nat. Bur. Stand. Progr. 1911 (1943); VINAL, Electronic Eng. 67, 456 (1948); HAYMANN, ROMEYER und VERWEY, Niederl. Pat. 61 906 (1948); BRICKWEDDE, J. Res. Nat. Bur. Stand. 42, 309 (1949).

Über den alkalischen («Stahl») Eisen/Nickel- bzw. Cadmium/Nickel-Akkumulator liegen aus neuerer Zeit relativ wenig Forschungsarbeiten vor²⁷.

Interessanterweise ist im Gegensatz zur europäischen Produktion der alkalische Sammler in den USA im Krieg nur ganz untergeordnet in Erscheinung getreten. Dies ist einerseits zurückzuführen auf die große Verknappung an Cadmium, zum andern auf die ungünstigere Energiekapazität gegenüber dem Bleiakкумуляtor. Bei mittleren Belastungen ist zwar bei Stahlsammlern listenmäßiger Ausführung die Amperestundenkapazität höher als die der Bleiakкумуляtoren (bis 25 Ah/kg), doch die Energiekapazität in Wh/kg wegen der bedeutend niedrigeren Entladespannung geringer. Bei stärkeren Belastungen in kurzen Entladeperioden, wo die Entladespannung bis $0,6 \text{ V}$ und eventuell darunter sinken kann, liegt die Wh -Kapazität naturgemäß noch bedeutend ungünstiger. Der innere Widerstand des alkalischen Sammlers ist im Durchschnitt höher als der des Bleiakкумуляtors. Der Temperaturkoeffizient der Spannung ist positiv und steigt mit sinkender Konzentration des Elektrolyten (Kalilauge) an. Die Kapazität wird durch diejenige der positiven Nickeloxyd- bzw. Hydroxydelektrode begrenzt, welche wesentlich niedriger als die der negativen Eisen- oder Cadmiumelektrode ist. Die irreversiblen Spannungsverluste kommen hier zum größten Teil auf das Konto der Ladung, vor allem bei der negativen Platte. Während der Entladung verteilen sich die Verluste relativ gleichmäßig auf die gleichen Platten (nur am Ende der Entladung fällt das Potential der positiven Platte stark ab). Beim Bleiakкумуляtor sind die Verluste infolge der Konzentrationspolarisation andersartig und ziemlich gleichmäßig auf Ladung und Entladung verteilt, sie gehen meist zu Lasten der positiven Platte.

Ein Vorteil des alkalischen Sammlers gegenüber dem Bleiakкумуляtor ist seine leichtere Erholungsmöglichkeit nach starken Stromstößen und längerem Nichtgebrauch sowie nach größerer Überladung, die größere Widerstandsfähigkeit gegenüber groben mechanischen Beanspruchungen und auch eine größere Beständigkeit bei höheren und tiefen Temperaturen. Dabei ist der Cadmium/Nickel-Sammler dem Eisen/Nickel-Sammler insofern überlegen, als der letztere bei höheren Temperaturen eine bedeutend stärkere Selbstentladung hat und bei tiefen Tem-

²⁷ GRUBE und DOETSCH, Z. Elektrochem. 42, 247 (1936); VINAL, ⁴; HAUDEL, Trans. Electrochem. Soc. 76, 435 (1939); SCARPA, Energia elettr. 25, 95 (1948); BERG, Iron Steel Eng. 26, 133 (1949); WINKLER, Diss. TH Dresden 1949; ferner BIOS Final Rep. 708, 1129; BERG, Iron Steel Eng. 26, No. 9, 133 (1949); GLEMSER und EINERHARD, Z. Elektrochem. 54, 302 (1950); CASSIDY, J. Chem. Educat. 27, 63 (1950).

peraturen die Eisenelektrode in der Kalilauge leichter passiv als die Nickelelektrode wird. Übrigens ist die prozentuale Ausnützung der Massen beim alkalischen Sammler eine höhere als beim Bleiakkumulator.

Die Nickel/Cadmium-Sammler waren mit Negativen, die noch etwa 18–20 % Eisen enthielten, ausgestattet. Solche Platten lassen sich sowohl chemisch wie auch elektrolytisch herstellen. Beim chemischen Verfahren geht man von einer Mischung von Eisen- und Cadmiumoxyd aus, wobei das letztere durch Auflösen von Cadmium in Salpetersäure, Fällen des Hydroxyds, Waschen, Trocknen und Glühen desselben gewonnen wird. Das Verhältnis von Cd zu Fe in den endgültigen aktiven Massen ist dann etwa 77:12 %. Bei den elektrolytischen Verfahren werden Fe und Cd gleichzeitig aus einer Lösung ihrer beiden Salze etwa im Verhältnis 65 % Cd und 20 % Fe abgeschieden. Das etwas wirtschaftlichere elektrolytische Verfahren liefert aktivere Negative, die aber im Ruhezustand mehr Wasserstoff entwickeln, also eine höhere Selbstentladung aufweisen.

Der Cadmiumsammler bzw. der Cadmiumsammler mit geringem Eisenzusatz hat den früheren Eisen/Nickel-Sammler weitgehend verdrängt, besonders wegen der hohen Selbstentladung des letzteren. Zu der Wasserstoffentwicklung an der Eisenelektrode kommt noch bei frisch aufgeladenen positiven Elektroden durch Zersetzung von intermediär gebildetem NiO_2 eine Sauerstoffentwicklung mit der Gefahr einer Knallgasbildung hinzu. Andererseits veranlaßte die Cadmiumverknappung auch nach dem Kriege, den alkalischen Sammler wieder auf Eisenbasis umzustellen. Auf Anregung und unter anfänglicher Leitung des Verfassers sind in den letzten Jahren einige Forschungsarbeiten über den reinen Eisen/Nickel-Sammler durchgeführt worden²⁸, wobei der Frage der Herstellung eines aktiven Eisenpulvers besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Neben einem schädlichen Einfluß von Mangan, welcher durch Erhöhung der Reduktionstemperatur des Eisenoxys bei der Herstellung des aktiven Eisens praktisch ausgeschaltet werden konnte, zeigte sich interessanterweise, daß die Anwesenheit kleiner Mengen Schwefel beim Reduktionsvorgang die elektrochemische Aktivität des gebildeten Eisens erhöhte. Mit so erhaltenem Eisen ließ sich ein Gewichtsaufwand von nur 1,8–2,5 g/Ah für die erste Entladestufe erreichen.

Dem Elektrolyten der alkalischen Sammler wurden nach einem alten Vorschlag EDISONS noch kleine Mengen Lithiumhydroxyd zugesetzt²⁹. Dieser Zu-

satz erhöht zwar den inneren Widerstand und die Ladespannung und verkleinert die Entladespannung, hat aber andererseits den Vorteil, den Nutzeffekt und Wirkungsgrad zu erhöhen (also die Abgabe einer größeren Strommenge bei gleicher Ladungsmenge zu ermöglichen) und die Carbonatanreicherung der Kalilauge zu vermindern und zu verlangsamen.

Einen erheblichen Fortschritt in der Entwicklung der alkalischen Sammler bedeutete die Herstellung und Entwicklung von gesinterten Platten («Durac-Batterien») durch die Akkumulatorenfabrik AG. in Hannover (AFA)³⁰, wodurch infolge des geringeren inneren Widerstands und der besseren Struktur neben einer größeren Stabilität höhere Belastungen — auch bei niedrigeren Temperaturen — ermöglicht wurden. Für die positiven Platten wurde Nickel bei 900–960 °C gesintert, mit wässriger Nickelnitratlösung imprägniert und in verdünnter NaOH zur Abscheidung von Nickelhydroxyd elektrolysiert (wobei durch gleichzeitige Wasserstoffentwicklung das Porengerüst offengehalten wurde), von NO_3^- durch Waschen befreit, getrocknet und dieser Prozeß einige Male wiederholt. Die negativen Platten wurden nach einem ähnlichen Verfahren hergestellt. Man geht dabei von einem Metallpulver mit etwa 70 % Cu und 30 % Ni aus, welches bei 880–920 °C gesintert wird. Anschließend erfolgt eine Imprägnierung mit einer CdCl_2 -Lösung, dann wird Cadmiumhydroxyd durch Elektrolyse abgeschieden und entsprechend weiterbehandelt. Solche positive Platten von $60 \times 70 \times 2$ mm wurden mit fünf Negativen, getrennt durch 0,8 mm starke Separatoren von Polyvinylchlorid, zu einer Zelle kombiniert ($R_i = 0,0025 \Omega$), dem Elektrolyten werden etwa 4 g LiOH pro Liter zugesetzt. 19 solcher Einzelzellen wurden im Kriege von der AFA zu Batterien mit einer Gesamtspannung von etwa 24 V und einer Kapazität von 10 bzw. 20 Ah vereinigt, die besonders in Flugzeugen viel Verwendung finden. Bei Starkstromentladungen mit 100 bis 110 A bei Zimmertemperatur ging die Anfangsspannung von etwa 23,5 V in 7,5 Minuten auf 18 V zurück. Die Kapazitätsverluste im Ruhezustande betragen in den ersten vierzehn Tagen etwa 1 %, später 0,2 % täglich. Die Durchbildung der Durac-Batterien bedeutet einen sehr bemerkenswerten Fortschritt für die Entwicklung der alkalischen Sammler, und die erreichte Erhöhung der Energieausbeute auf über 28 kWh/kg (bei zehnstündiger Entladung) ist als besondere Leistung anzusprechen.

Damit soll die Erörterung über die Sekundärelemente abgeschlossen werden. Wie einleitend erwähnt, sind trotz vieler Versuchsarbeiten seit Jahr-

²⁸ WINKLER, Diplomarbeit TH Dresden 1946, Diss. TH Dresden 1949.

²⁹ TURNOCK, Trans. Electrochem. Soc. 32, 405 (1917); HOFER, Batterien 12, 247 (1943), 257, 270 (1944).

³⁰ BIOS Final Rep. No. 1129; CHU, Nat. Res. Council Canada No. ERB 172 (1947); FLEISCHER, J. Electrochem. Soc. 94, 289 (1948).

zehnten nur die bewährten Typen des Blei- und alkalischen Sammlers mit ihren elektrochemischen Grundprinzipien praktisch verwendet worden³¹. Die inzwischen erreichten Fortschritte sind in der Hauptsache konstruktiver Natur, freilich auch erst durch ein vertieftes Eindringen in den Mechanismus der stromliefernden Vorgänge mit all ihren Nebenvorgängen erreicht worden.

Zu erwähnen sind schließlich noch die Versuche, zur Gewichtsersparnis und Erhöhung der Kapazität und Belastbarkeit die notwendigen dünnen aktiven Schichten dadurch zu realisieren, daß man die Elektrodensubstanz in dünnsten Schichten auf leitend gemachte Glas- oder Kunststoffäden aufbringt und dadurch die so wichtigen Diffusionsverhältnisse verbessert³².

Primärelemente

Forschungs- und entwicklungs-mäßig sind hier größere Fortschritte als bei den Sekundärelementen zu verzeichnen³³, wiederum zu einem erheblichen Teil veranlaßt durch die Notwendigkeiten des Zweiten Weltkrieges, der an Qualität und Quantität gewaltige Anforderungen stellte (in den USA wurden 1944 über zwei Milliarden Trockenelemente hergestellt). Materialschwierigkeiten und besondere Ansprüche in der militärischen Verwendbarkeit bei extrem hohen und tiefen Temperaturen, große Lagerbeständigkeit, Betriebssicherheit, hohe Belastbarkeit und Energieausbeute usw. spielten dabei eine einschneidende Rolle.

Bei den Elementen mit festen Depolarisatoren ist in den bekannten LECLANCHÉ-Elementen, vor allem in der Form der Trockenelemente³⁴ das natürliche und synthetische Mangandioxyd ebenso wie Graphit und Ruß, weiterhin intensiv auch röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht worden³⁵.

³¹ Interessante Überlegungen über die Möglichkeiten anderer Entwicklungen: siehe WEINER, Chem.-Ztg. 1941, 12.

³² Schweiz. Pat. 227 670; Franz. Pat. 879 329; siehe auch: Schweiz. Pat. 249 236 [Einbettung der aktiven Masse in porösen Stromleiter]; ferner Schweiz. Pat. 254 917.

³³ Über einen Teil der deutschen Kriegsarbeiten: siehe BIOS Final Rep. No. 362; ferner: JUMAU, Rev. Gén. Electr. 56, 217 (1947); GENIN, Rev. Gén. Electr. 57, 27 (1948); VINAL, ³² (1948); Tagungsreferate: J. Electrochem. Soc. 95, 54 N, 80 N, 85 N (1948), 96, 33 C, 34 C (1949).

³⁴ DROTSCHMANN, Trockenbatterien (Leipzig 1944); Nat. Bur. Stand. Circ. C 466 (1947); BOLEN und WEIL, Georgia Inst. Techn. State Eng. Expt. Sta. Spez. Rep. No. 27 (1948) [Literatur und Patentübersicht mit über 3500 Zitaten]; VINAL, Industrial Standardization 18, 277 (1947).

³⁵ MCMURDIE, Trans. Electrochem. Soc. 86, 316 (1944); COLE, WADSLEY und WALKLEY, Trans. Electrochem. Soc. 92, 133 (1947); MRGDICH und CLOCK, Trans. Electrochem. Soc. 86, 351 (1944); WATSON, Trans. Electrochem. Soc. 92, 77 (1947); J. Appl. Phys. 17, 121 (1946); MCMURDIE, CRAIG und VINAL, Trans. Electrochem. Soc. 90, 509 (1946); BRENET und HERAUD, Comptes rendus 226, 413 (1948); BRENSON, GLUCK und KAUFMANN, Trans. Electrochem. Soc. 90, 441 (1946) [Leitfähigkeitsmessungen].

Für Zellen mit kurzzeitigen höheren Belastungen konnte man durch Beimischen von besonders gut depolarisierendem synthetischem Mangandioxyd erhebliche Kapazitätssteigerungen erreichen. Man kann dazu aus $MnSO_4$ gefälltes Manganhydroxyd vor seiner Weiteralterung in Gegenwart von 0,03–3 n-NaOH oxydieren und erhält ein Produkt von $MnO_{1,85}$ – $MnO_{1,9}$ ³⁶. Aus der Entladungskurve der Abb. 1 ist die Kapazitätssteigerung zu erkennen.

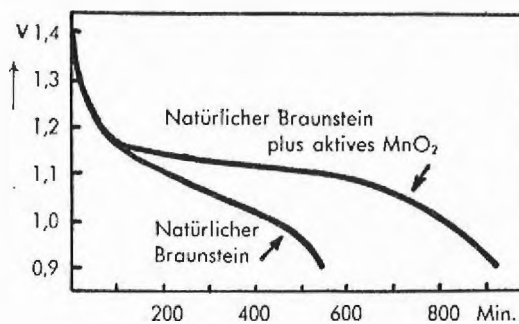


Abb. 1 (aus COPELAND, ³⁶, S. 112)

Ähnliches gilt für eine Zelle von CLOCK³⁷, der man in der normalen «D»-Ausführung (31,8 mm äußerer Durchmesser) im Anfang der Entladung kurzzeitig Ströme bis zu 21 A entnehmen kann. Über die stromliefernden Vorgänge im LECLANCHÉ-Trockenelement wurden verschiedene Arbeiten durchgeführt³⁸, bei denen auch meist die summarische Gesamtreaktion



bestätigt wurde. Die Beziehungen zwischen Stromkapazität und Belastung werden weitgehend durch die Struktur in der C/MnO₂-«Puppe» bestimmt, eine ausführliche Arbeit darüber findet sich bei COLEMAN³⁹, siehe auch CAHOON⁴⁰, sowie FR. MÜLLER und REUTHER⁴¹, dort finden sich auch Einzelpotentialmessungen mit Sonden und Röhrenvoltmeter, ebenso in einer neueren Arbeit von WADSLEY und WALKLEY⁴². Über pH-Messungen in verschiedenen Schichten der Puppe siehe CAHOON und HEISE⁴³, siehe auch MCMURDIE, CRAIG und VINAL⁴⁴.

³⁶ COPELAND und GRIFFITH, Trans. Electrochem. Soc. 89, 495 (1946); COPELAND, GRIFFITH und SCHERTZINGER, Trans. Electrochem. Soc. 92, 127 (1947); siehe auch FEITKNECHT und MARK, Helv. Chim. Acta 28, 129 (1945).

³⁷ CLOCK, Trans. Electrochem. Soc. 92, 217 (1947).

³⁸ COPELAND und GRIFFITH, Trans. Electrochem. Soc. 89, 495 (1946); siehe auch DROTSCHMANN, Z. Elektrochem. 54, 304 (1950).

³⁹ COLEMAN, Trans. Electrochem. Soc. 90, 545 (1946).

⁴⁰ CAHOON, Trans. Electrochem. Soc. 68, 177 (1935), 92, 159 (1947).

⁴¹ MÜLLER und REUTHER, Z. Elektrochem. 47, 177 (1941); Chem. Techn. 16, 51 (1943).

⁴² WADSLEY und WALKLEY, J. Electrochem. Soc. 95, 11 (1949).

⁴³ CAHOON und HEISE, J. Electrochem. Soc. 94, 214 (1948).

⁴⁴ MCMURDIE, CRAIG und VINAL, Trans. Electrochem. Soc. 90, 509 (1946).

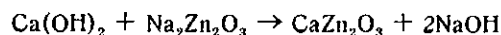
Die Frage des Elektrolyten im Trockenelement wurde im Krieg besonders akut, als man für verschiedene Zwecke Batterien bei tiefen Arbeitstemperaturen benötigte. In Deutschland, wo die Schwierigkeiten der Chlor-magnesiumverwendung weitgehend überwunden waren, wurden von der Firma *Pertrix* ihre Batterien (monatliche Produktion zwei Millionen Zellen) auf dieser Basis weiterverwendet. Besonders in den USA wurden verschiedene Arbeiten zur Realisierung kältebeständiger Elemente ausgeführt⁴⁵. Dazu wurden als Elektrolyte bzw. Elektrolytzusätze CaCl_2 und MgCl_2 , vor allem aber Lithiumchlorid und Methylaminhydrochlorid benutzt (etwa 47 % in einer 3prozentigen wäßrigen Lösung von ZnCl_2 , später mit einem spannungsstabilisierenden Zusatz von NH_4Cl). Es wurden Elemente hergestellt, die bei -40°C je nach der Belastung noch 10–20 % der Kapazität bei Zimmertemperatur hatten, während normale Zellen vom *LECLANCHÉ*-Typ bei etwa -20°C schon nicht mehr arbeitsfähig sind. Interessant ist eine Untersuchung über die Möglichkeit, kältebeständige Zellen durch Verwendung von flüssigem SO_2 zu konstruieren, wobei (bei Na- bzw. Mg-Anoden und inerten Fe-Kathoden) JB_3 und FeCl_2 im Elektrolyten aufgelöst wurden⁴⁶. Solche Zellen zeigten bei -60°C noch eine Ruhespannung von 2,7 V, bei nicht zu hohen Stromentnahmen noch 1,2 V. Auch flüssiges NH_3 und andere nichtwäßrige Elektrolyte wurden untersucht. In neuerer Zeit sind zahlreiche Zellenkombinationen auf ihre Verwendungsfähigkeit bei tiefen Temperaturen (bis zu -75°C) untersucht worden⁴⁷, darunter bisher kaum erforschte wie z. B. Cd-Anoden in 43prozentiger HBF_4 mit MnO_2 -, AgCl - und J_2/AgCl -Kathoden, ferner $\text{Pb}/\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}-\text{LiCl}/\text{MnO}_2$, $\text{Mg}/\text{LiBr}-\text{MgBr}_2/\text{MnO}_2$ u. a. Die geringe Lösungsgeschwindigkeit der Anoden bei extrem tiefen Temperaturen, die starke Viskositäts- und Polarisationszunahme (vor allem infolge der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen) bilden erschwerende Bedingungen.

Das «National Bureau of Standards» berichtet auch über Versuche zur Erprobung der Lagerung und Arbeitsfähigkeit von Trockenbatterien bei höheren Temperaturen⁴⁸.

Bemerkenswert ist die bereits vor Beginn des Zweiten Weltkrieges begonnene und in diesem aus-

gebaute Entwicklung der Platten- (Schichten-) Elemente bzw. Batterien anstelle der bisher üblichen zylindrischen Anordnung von Kohle und Zink⁴⁹. Man spart dadurch an Verbindungsmaterial der Einzelzellen, Gewicht und Raum. Im Prinzip werden dabei dünne Platten unter Zwischenschaltung des Elektrolyten gegenübergestellt und die Rückseite der Elektrode der ersten Zelle in direkten Kontakt mit der gegenpoligen Elektrode der zweiten Zelle gebracht. Man erhält also ein System bipolarer Elektrodenanordnungen, bei welchen die beiden Einzelelektroden elektrisch leitend, aber zur Vermeidung von inneren Kurzschlüssen flüssigkeitsdicht verbunden sind und gleichzeitig einen Teil der Gefäßwandung bilden. Für die Einzelkonstruktion solcher doppelpoliger Elektroden ist besonders in den USA und Deutschland viel Entwicklungsarbeit aufgewendet worden, um so mehr, als dieses Prinzip auch in anderen Primärbatterien Verwendung fand⁵⁰, vor allem für Luftsauerstoffbatterien. Über die im Krieg erzielten Fortschritte ist relativ wenig bekanntgeworden. Die Kohle- bzw. Graphitschicht wurde häufig in Mischung mit einem Kunstharz (z. B. «Oppanol») auf die Zinkplatte aufgebracht.

Eine bedeutsame Entwicklung erfuhren die Luftsauerstoffelemente⁵¹, ausgehend von der Erkenntnis, daß beim *LECLANCHÉ*-Element außer dem Mangandioxyd auch der an ihm und an der Kohle adsorbierte Luftsauerstoff einen wesentlichen Teil der Depolarisationswirkung übernimmt. Die starke Verknappung an MnO_2 im Kriege beschleunigte die Entwicklung der Luftsauerstoffbatterien erheblich. Zahlreiche Schwierigkeiten mußten überwunden werden. Die aus poröser Aktivkohle bestehende Kathode muß einerseits den Luftsauerstoff in genügender Menge fortlaufend adsorbieren, darf aber andererseits durch den Elektrolyten in dieser Fähigkeit nicht behindert werden. Entlüftung und Belüftung müssen während der Entladung genügend wirksam bleiben. Im alkalischen Elektrolyten ordnet man die Elektrode im oberen Teil des Elementes an, damit das entstehende spezifisch schwerere Zinkat nach unten sinkt und nicht die Poren der Kohlelektrode verstopft. Man kann auch das Zinkat durch zugefügtes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entfernen und dabei gleichzeitig die Natronlauge wieder regenerieren:



Die erhebliche Leistungsverbesserung der Luftdepolarisationselemente in den letzten Jahren ist eng verknüpft mit der Verbesserung in der Herstellung von Aktivkohlen, vor allem durch HEISE von

⁴⁵ Siehe z. B. OTTO, MOREHOUSE und VINAL, *Trans. Electrochem. Soc.* **90**, 419 (1946); WILKE, *Trans. Electrochem. Soc.* **90**, 433 (1946).

⁴⁶ SCHACHL und McDONALD, *J. Electrochem. Soc.* **94**, 299 (1948).

⁴⁷ GARRETT, WELSH, WOODRUFF, COOPER und HEIKS, *J. Physic. Colloid Chem.* **53**, 505 (1949).

⁴⁸ HAMER, SCHRODT und VINAL, *Trans. Electrochem. Soc.* **90**, 449 (1946).

⁴⁹ BIOS Final Rep. No. 362; DROTSCHMANN, ³⁴, S. 328 ff.

⁵⁰ Für Zn/PbO_2 -Elektroden: siehe die unter Leitung des Verfassers durchgeführte Diplomarbeit BEUTLER (TH Dresden 1946).

⁵¹ Siehe z. B. DROTSCHMANN, ³⁴, S. 299 ff.

der *National Carbon Comp.*, welcher diese sowohl für die Zwecke der galvanischen Stromerzeugung wie auch für die Elektrolyse in Forschungs- und Entwicklungsarbeiten sehr vervollkommnete⁵². Neuere Elemente enthalten als Elektrolyten NaOH in einer Konzentration von etwa 250 g/l, die Ruhespannung beträgt bei 20 °C 1,45—1,47 V, wovon auf die Kohlelektrode + 0,13 V und die (amalgamierte) Zinkelektrode - 1,32 V entfallen. Der Vorgang an der Sauerstoffelektrode verläuft ja nicht reversibel, sondern geht teilweise über eine intermediäre Bildung von Wasserstoffsperoxyd⁵³, die sich allerdings nur bei niedrigen Temperaturen und sehr hohen Stromdichten potentialbestimmend und auf den Sauerstoffverbrauch auswirkt. Von der *National Carbon Comp. Inc.* sind zwei Typen von Luftdepolarisationselementen entwickelt worden, eine für normale und Radioverwendungszwecke, eine zweite für größere Stromentnahmen besonders für das Eisenbahnsignalwesen. Die letztere arbeitet bei der etwa doppelten Stromdichte (0,72 A/dm²) wie die erstere und einer durchschnittlichen Entladestromstärke von 2 A für Dauerentladung, von 3 A für intermittierende Entladung und benötigt die doppelte Elektrolytmenge pro Wh wie die erstere. Die Zellen werden zur Ingebrauchnahme durch Einfüllen von Wasser zu festem Natriumhydroxydmonohydrat in Betrieb gesetzt. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden (⁵², 1947). Gegenüber den bisher im amerikanischen Eisenbahnsignalwesen verwendeten LALANDE-Zellen mit CuO-Depolarisator gleicher Ah-Kapazität besitzen die neuen Luftdepolarisationselemente wegen ihrer doppelt so hohen mittleren Entladespannung die doppelte Wattstundenkapazität — einige Entladungskurven zeigt Abb. 2. Die kleineren Typen für Radiozwecke (mit nur 0,65 A Entladestromstärke) benötigen nur etwa 2,6 cm³ Elektrolyt pro Wh, die großen etwa 6,2 cm³.

Neuerdings hat man versucht, in MnO₂-Depolarisationselementen auch Magnesium- bzw. Magnesiumlegierungen als Anoden zu verwenden. KIRK und FRY⁵⁴ beschreiben eine solche Zelle mit einer Kathode der Zusammensetzung 450 g MnO₂ + 50 g Acetylenruß. Ammonchlorid kann wegen der zu großen Selbstentladung nicht als Elektrolyt verwendet werden. Die Verfasser benutzten Bromide,

⁵² Siehe z. B. HEISE, *Trans. Electrochem. Soc.* **75**, 147 (1939), **77**, 411 (1940), **92**, 173 (1947); HEISE und SCHUMACHER, *Trans. Electrochem. Soc.* **62**, 383 (1932); HEISE, SCHUMACHER und FISHER, *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 173 (1947); HEISE, *J. Electrochem. Soc.* **95**, 130 C (1949).

⁵³ Siehe hierzu auch: BERL, *Trans. Electrochem. Soc.* **83**, 253 (1943); WINSLOW, *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 411 (1947); WEISZ und JAFFE, *J. Electrochem. Soc.* **93**, 128 (1948).

⁵⁴ KIRK und FRY, *J. Electrochem. Soc.* **94**, 277 (1948); CLARK und KIRK, *Chem. Ind.* **65**, 498 (1949).

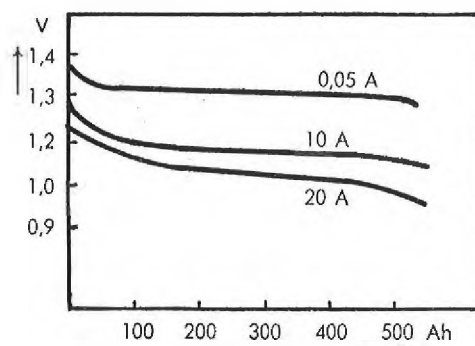


Abb. 2

(entnommen aus *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 179, 1947)

vor allem Strontiumbromid, teilweise unter Zusatz von Ammoniumchromat als Inhibitor.

Die Verwendung von Magnesium oder anderen Leichtmetallen als Lösungsanoden in Primärelementen liegt natürlich aus zwei Gründen nahe: Einmal wegen der theoretisch zu erwartenden höheren Spannung, und dann wegen des geringeren Äquivalentgewichtes, woraus eine höhere Energieausbeute (Wh/kg) bzw. ein geringerer Energiegewichtsaufwand (kg/Wh) resultieren sollte. Die Normalpotentiale E° (also ohne Belastung) von Zink, Aluminium und Magnesium betragen - 0,76, - 1,76 und - 2,34 V, die für die Lieferung von 26,8 Ah (= 1 F) theoretischen Gewichtsmengen (Äquivalentgewichte) 32,7, 9,0 und 12,2 g. Man könnte also theoretisch mit einer bestimmten Gewichtsmenge Magnesium eine dreimal größere Strommenge bei einer über dreimal so hohen Spannung als bei einer gleichen Gewichtsmenge Zink erhalten. (Volumenmäßig, also für die Maßzahlen Ah/cm³ bzw. cm³/Ah, verschieben sich diese Verhältnisse wegen der großen Dichteunterschiede der Metalle.) Praktisch haben aber die bisherigen Arbeiten darüber noch zu keinen voll befriedigenden Ergebnissen geführt. Die entgegenstehenden Schwierigkeiten sind in der Hauptsache einerseits in dem zu starken chemischen Angriff der Leichtmetallanode (Selbstentladung) im Ruhezustand, andererseits darin zu sehen, eine Passivierung während der Stromlieferung durch zugesetzte Inhibitoren zu vermeiden. Außerdem liegen die Betriebsspannungen insbesondere bei höheren Belastungen weit unter dem Wert der EMK (Ruhespannung). In der Schweiz wurden von FICHTER⁵⁵ Elemente Mg/Elektrolyt/MnO₂, C konstruiert. Als Elektrolyt erwies sich besonders geeignet eine Lösung von 20 % Na₂S₂O₈, 6 % Na₂SO₄, 0,2 % NaOH und 0,5 % K₂Cr₂O₇. Das Anodenmaterial besteht zweckmäßig aus einer Mg-Legierung mit 6 % Al oder besser mit 2 % Mn, welche korrosionsbeständiger ist.

⁵⁵ FICHTER, *Chimia* **1**, 141 (1947) [dort auch Literatur über frühere Arbeiten]; Schweiz. Pat. 245 180 (1947).

Die bisherige Entwicklung von Primärelementen mit Magnesium bzw. Magnesiumlegierungen wurde im Krieg durch den Verwendungszweck bestimmt. Für Batterien mit flüssigen Elektrolyten wurde Chromsäure mit verschiedenen Zusätzen verwendet. BARBIAN und NULTY⁵⁶ untersuchten CrO_3 -Elektrolyte mit H_3PO_4 und SO_4^{2-} -Zusätzen, am geeignetsten war eine Zusammensetzung von 40 % CrO_3 und 23 % H_3PO_4 . Die potentialbestimmende Reduktion von Cr^{6+} zu Cr^{3+} ist unvollkommen, sie wird scheinbar, auch im Potential, durch SO_4^{2-} -, auch NO_3^- - und F^- -Ionen katalytisch beeinflusst. Die Amperestundenkapazität der Zellen ist in bezug auf das Elektrolytvolumen ungünstiger als bei den Luftdepolarisationselementen⁵⁷, und bei intermittierender Entladung treten Schwierigkeiten durch die Korrosion in den Ruhepausen ein⁵⁸, doch sind Verbesserungen durch weitere Forschungsarbeiten zu erwarten.

Chromsäure ist an sich vor allem für kurzzeitige Starkstromentladungen ein ausgezeichnete Depolarisator, besonders wenn sie bei höheren Temperaturen in Spezialbatterien durch die Zellen umgepumpt wird. Für diesen Zweck wurden in Deutschland Entwicklungsarbeiten für Torpedo-Antriebsbatterien durchgeführt⁵⁹. Solche Batterien hatten bipolare Elektrodensysteme mit Anoden aus Magnesium und Kathoden aus auf dünnen Aluminiumfolien aufgebrachter Kohle; Elektrolyt war $\text{CrO}_3/\text{HNO}_3$. Die Ruhespannung war etwa 2,2 V, die Betriebsspannung bei hoher Belastung betrug 1 V. Ähnliche Batterien wurden nach Kriegsende in unveröffentlichten Forschungsarbeiten des Verfassers mit bipolaren Zink/Kohle-Elektroden und schnellströmenden Chromsäureelektrolyten untersucht, wobei sich extrem hohe Belastungen bis zu 100 A/dm^2 erreichen ließen. Die Selbstentladung ist hierbei natürlich bei den hohen Temperaturen (welche für die Verringerung des inneren Widerstandes und der Polarisation günstig sind) infolge der JOULEschen Wärme erheblich, doch spielt dies bei den kurzen verlangten Betriebsperioden von wenigen Minuten nur eine untergeordnete Rolle.

VON MULLEN und HOWARD⁶⁰ wurde für Spezialzwecke mit langer Lagerfähigkeit ein Element mit Magnesiumanode und AgCl als kathodischer Depolarisator entwickelt, in welches erst bei Ingebrauchnahme Wasser eingefüllt wird, das durch sich bildenden Cl^- - und Mg^{2+} -Ionen schnell eine genügende Leitfähigkeit erlangt. Ma-

⁵⁶ BARBIAN und NULTY, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 387 (1947); DE LONG und BARBIAN, US Pat. 2 481 204; RACLOT, Rev. Aluminium **26**, 343 (1949).

⁵⁷ HEISE [Diskussionsbemerkung], Trans. Electrochem. Soc. **91**, 405 (1947).

⁵⁸ Über Korrosion von Mg-Anoden siehe auch: ROBINSON, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 485 (1946).

⁵⁹ BIOS Final Rep. No. 1129. [529 (1946)].

⁶⁰ MULLEN und HOWARD, Trans. Electrochem. Soc. **90**,

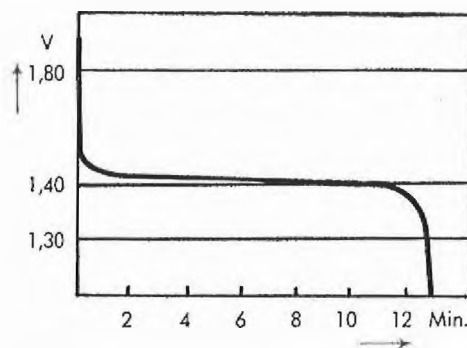


Abb. 3 (entnommen aus DENISON, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 394, 1946)

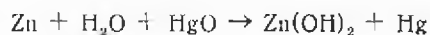
gnesiumfolien von nur 25–75 μ Dicke sind durch ein trockenes absorbierendes Papier von ebenso dünnen Silberfolien, die elektrolytisch mit AgCl bedeckt sind, getrennt; die Elektroden sind spiralförmig umeinander gewunden. Dieses Element ist leicht, hat geringen Raumbedarf, benötigt keinen besonderen Elektrolyten und kann daher unbegrenzt gelagert werden. Es besitzt eine recht konstante Entladungsspannung von 1,4–1,5 V, eignet sich für Entnahme sowohl von kleinen wie auch großen Strömen und besitzt erstaunlich hohe Energieausbeuten bis zu 43 Wh/kg ⁶¹.

Auch Silberperoxyd wurde in neuen Elementen als Depolarisator verwendet, z. B. in der Anordnung $\text{Zn}/25\% \text{KOH}/\text{Ag}_2\text{O}_2$, mit Asbestdiaphragmen⁶². Auch hier ergeben sich günstige Entladebedingungen. Abb. 3 zeigt eine Entladekurve einer solchen Zelle bei 7 A Belastung. Die Energieausbeuten sind hoch.

Interessante neue Zellentypen ergaben sich bei der Entwicklung des sogenannten RM-Elementes⁶³, eines alkalischen Trockenelementes der Zusammensetzung



mit der stromliefernden Gesamtreaktion:



(und: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KHZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)

Als Anode wird Zink entweder in Blech oder Pulverform amalgamiert verwendet, die Kathode enthält 95 % des Depolarisators HgO und 5 % Graphit

⁶¹ Weiteres über Mg-Elemente: siehe KNIGHT, Materials & Methods **24**, 1469 (1946); LAWSON, US Pat. 2 445 306 (1948).

⁶² WHITE, PIERCE und DIRKSE, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 467 (1946); DENISON, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 387 (1946).

⁶³ RUBEN, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 183 (1947); FRIEDMANN und CANLEY, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 195 (1947); siehe auch RUBEN, US Pat. 2 463 316 (1949) [Depolarisator KMnO_4], US Pat. 2 463 565 (1949); US Pat. 2 481 539, 2 482 514 (1949); DANIEL, US Pat. 2 480 839 (1949); siehe auch SALCEDO, Anales fis. quim. (Madrid) **41**, 121 (1945).

zur Erhöhung der Leitfähigkeit. Der Elektrolyt wird durch ein absorbierendes Papier oder anderes Material aufgesaugt. Diese Elemente, welche ebenfalls sehr günstige Entladungsverhältnisse zeigen, fanden in den USA während des Krieges eine ausgedehnte Verwendung. Sie werden heute für viele Friedenszwecke, auch in vielen elektronischen Apparaturen, verwendet, weiterhin als kleine handliche Batterien in Hörgeräten für Schwerhörige, im Kriege und auch jetzt ferner in den «Handie-Talkie»-Radios. Abb. 4 zeigt ein solches Gerät. Achtzehn der kleinen Einzelzellen (eine davon im Bildvordergrund) sind zu einer Batterie vereinigt (in der Abbildung hinter dem Einzelement) und vier solcher Batterien hintereinandergeschaltet in das Gerät eingebaut. Die Zellen besitzen auch bei höherer Temperatur eine sehr gute Lagerfähigkeit und eine sehr hohe Energieausbeute.

In Tab. 1 sind für einige Primär- und Sekundärelemente mittlere Durchschnittswerte der Ah- und Wh-Kapazität pro kg bzw. dm³ zusammengestellt. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß die Sekundärelemente (Akkumulatoren) wesentlich längere Betriebsperioden und andere Beanspruchungen als die neuen Primärbatterien haben. Bemerkenswert sind die Unterschiede der Ausbeuten, je nachdem man sie auf die Gewichts- oder Volumeinheit bezieht. Dies mußte für die kriegsmäßige Verwendung je nach dem Einsatzwerk der betreffenden Elemente entsprechend berücksichtigt werden.

Tab. 1

Durchschnittliche mittlere Ah- und Wh-Ausbeuten pro kg und dm³ (entnommen aus MULLEN und HOWARD⁶⁰, S. 538; siehe aber dazu ASHENDORF [Diskussion], Trans. Electrochem. Soc. 91, 93 [1947])

	Ah/kg	Wh/kg	A/dm ³	Wh/dm ³
Bleiakkumulator	12,4	23,2	28,6	58,0
Alkalischer Akkumulator . .	21,0	25,7	56,0	67,7
Trockenelement LECLANCHÉ .	3,0	4,4	7,3	9,2
Bleiakkumulator mit HClO ₄ .	17,5	28,4	54,5	100
AgCl/H ₂ O/Mg	28,4	42,6	33,4	52,3
RM (HgO)	25,3	29,0	83,5	93,5

Primärelemente mit Bleidioxid als Depolarisator sind vor allem in der Kombination Zn/H₂SO₄/PbO₂ untersucht und entwickelt worden⁶⁴, im Kriege auch für Hochleistungsbatterien mit einmaligen Entladungen kurzer Dauer. Von LANGE⁶⁵ wurden Folienzellen der Abmessungen 10 × 5 × 0,5 cm mit je zehn formierten Bleifolien (0,05 mm dick) und elf Zinkfolien (0,01—0,025 mm dick) mit Papierzwischen-schichten, welche mit 4 m H₂SO₄ getränkt waren, durchgebildet, die bei kurzzeitigen Stromentnahmen Entladeströme bis zu 25 A gestatteten,

⁶⁴ BECK und WYNNE/JONES, Disc. Trans. Faraday Soc. 1, 285 (1947); MANDEL, US Pat. 2 462 880 (1949).

⁶⁵ BIOS Final Rep. No. 362; LANGE und NAGEL, Z. Elektrochem. 54, 297 (1950).

wobei die Entladespannung über 2 V lag. Das PbO₂ wurde durch Formieren der Bleifolien in 2 m H₂SO₄ unter Zusatz von 12 g NaClO₄/l bei niedrigen Stromdichten erzeugt. Die Energieausbeute ist hoch und beträgt über 30 Wh/kg. Von DROTSCHMANN⁶⁵ wurden ebenfalls Zn/H₂SO₄/PbO₂-Kombinationen untersucht, wobei besonderer Wert auf die Verringerung der Selbstentladung des Zinks gelegt wurde. Es wurde auf 110—120 °C erhitzt, und diese Temperatur während der Amalgamierung für eine Stunde aufrechterhalten.

Man hat versucht, das Primärelement Zn/H₂SO₄/PbO₂ als «Halbakkumulator» zu verwenden, indem man nach Erschöpfung desselben die Zinkanode ersetzt und das Blei neu formiert. Die bisherigen Bemühungen, ein Sekundärelement aus diesem System zu schaffen, haben bisher zu keinem Erfolg geführt, weil man eine reversible elektrochemische Betätigung der Zinkelektrode noch nicht realisieren kann.

Verschiedene andere Depolarisatoren sind ohne wesentlichen Erfolg untersucht worden. In der Kombination Zink/Kohle sind vor allem von SCHMID⁶⁶ schwefelsaure Lösungen von Chlorat unter Zusatz von Ferrosulfat und Phosphorsäure und einem organischen Stabilisierungsmittel («Stabilon») verwendet worden. Konstruktiv wurden solche Elemente in verschiedenen Varianten ausprobiert, z. B. in «Füll- oder Kipp»-Elementen, um die Korrosion des Zinks in den Entladungspausen zu vermeiden. Für größere kurzzeitige Stromentnahmen verwendete man bipolare Elektroden.

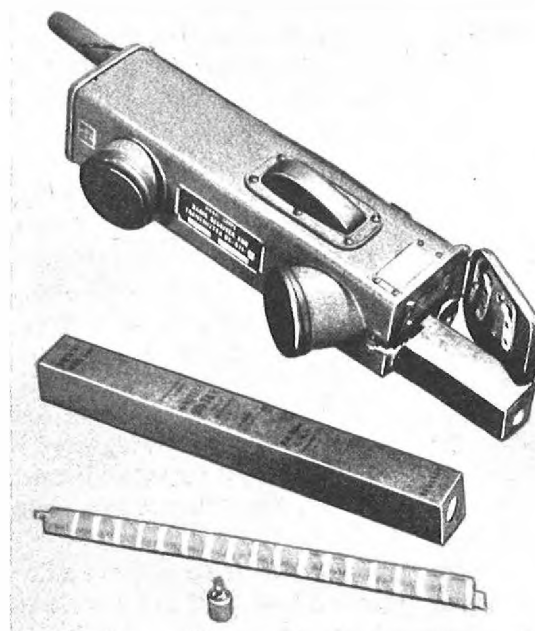


Abb. 4. «Handie-Talkie» (aus Trans. Electrochem. Soc. 92, 211, 1947)

⁶⁶ BIOS Final Rep. No. 362; Belg. Pat. 448 479 (1943).

Interessant sind Versuche, als Anodenmaterial Alkalimetalle in der Form von Amalgamen zu verwenden, worüber Versuche von JEDLICKA⁶⁷ vorliegen. Es zeigte sich dabei, daß die Spannung nur relativ wenig von der Amalgamkonzentration abhängig ist und man selbst bei einem Na-Gehalt unter 0,001 % im Amalgam noch eine genügende Wh-Kapazität erhält. Als Kathoden kann man z. B. Kohle (Luftsauerstoffelement), Kupferoxyd oder Silberoxyd verwenden, als Elektrolyten Natron- oder Kalilauge. Die Amalgamkonzentration läßt sich entweder durch laufende Zugabe von Natrium aufrechterhalten oder durch Einbau einer getrennten Amalgamierungskammer. Diese enthält Quecksilber, welchem Natrium zugefügt wird. Das gebildete Amalgam wird im Umlauf durch das Element geführt, wo es sein Natrium abgibt und anschließend in der Amalgamierungskammer erneut damit beladen wird. Die Laugenkonzentration läßt sich durch Entnahme von Lauge und Zugabe von Wasser regeln. Bezogen auf das Natriumgewicht, lassen sich sehr hohe Energieausbeuten erreichen. Doch ist zu berücksichtigen, daß die Konzentration des Natriums im Amalgam unter 1,5 % gehalten werden muß, um das Amalgam flüssig zu erhalten.

Fast noch gar nicht bearbeitet ist die Verwendung von Alkalimetallanoden in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, denen man die entsprechenden Salze auch zur Erteilung der erforderlichen Leitfähigkeit zusetzt.

Zu erwähnen sind noch interessante Versuche JEDLICKAS⁶⁸, Graphitverbindungen als aktive Materialien in galvanischen Elementen zu verwenden, wobei sich diese auch für den Aufbau von Sekundärelementen eignen sollen. Elektromotorisch wirksam sind dabei auf Kohleplatten niedergeschlagene Schichten von Graphitoxyd. Als Elektrolyt kann beispielsweise verdünnte Schwefelsäure dienen. Bei der Elektrolyse wird das Graphitoxyd kathodisch reduziert, wobei in der Zusammensetzung noch nicht aufgeklärte gleichfalls elektromotorisch wirksame Graphitarten bzw. Graphitverbindungen entstehen. Die Entladekurve soll derjenigen des Luftsauerstoffelementes ähneln. Man lädt das Element auf etwa 1,6–1,85 V auf, die Entladung beginnt bei 1,6 bzw. 1,5 V und sinkt dann stetig ab. Bei Nichtbenutzung in geladenem oder ungeladenem Zustand sollen keine Schäden auftreten. Die Selbstentladung ist jedoch relativ groß. Möglicherweise spielt auch bei den üblichen galvanischen Elementen mit Kohleelektroden das Graphitoxyd eine maßgebliche Rolle.

Von gasförmigen Depolarisatoren wurde außer Sauerstoff noch Chlor untersucht. Die Wiederaufnahme und Erweiterung früherer Ar-

beiten⁶⁹ führte im Krieg zur Entwicklung von Chlor-Kohle-Spezialbatterien, insbesondere für hohe Belastungen in mehreren Varianten⁷⁰. Dabei wurde z. B. eine wäßrige salzsaure Lösung (auch Seewasser) mit Chlor gesättigt und durch die Zellen mit Al- oder Mg- oder Zn-Anoden und Kohlekathoden rasch umgepumpt. Andere Batterien hatten Zellen mit bipolaren C/Zn- (amalgamiert) Elektroden-systemen. Die Entwicklung großer Chlorbatterien im Krieg für die deutsche Kriegsmarine als Antriebsbatterien für U-Boote kam nicht mehr zum Abschluß.

Über amerikanische Entwicklungen solcher Chlorbatterien berichtet nenerdings HEISE⁷¹, wobei es sich auch um Starkstrombatterien für Kurzzeitentladungen von wenigen Minuten handelt. Das gasförmige Chlor wird an besonderen Aktivkohlen elektrochemisch aktiviert. Die Ruhespannung beträgt mit Zinkanoden 2,05–2,12 V, mit Magnesiumanoden 2,85–2,92 V, eine besondere raumsparende Anordnung der porösen Kohlekammer ermöglicht eine gute Diffusion. Der Einfluß des Chlordruckes auf die Ruhespannung ist zu vernachlässigen; dagegen wirkt sich bei Belastung eine Druckerhöhung günstig aus, weil infolge der erhöhten Löslichkeit mehr Chlor an der Aktivkohle als Depolarisator verfügbar ist. Niedrige Temperaturen sind trotz größerer Chlorlöslichkeit wegen der Bildung eines schwerer löslichen Chlorhydrates mit geringerer Depolarisationskraft ungünstig. Die Verwendung von Magnesiumanoden gegenüber solchen aus Zink erhöht zwar wegen der höheren Spannung die Energiekapazität bei mittleren Belastungen. Doch wirkt sich besonders bei großen Stromentnahmen die kleinere Löslichkeit des $MgCl_2$ (welches außerdem noch beim Auskristallisieren viel Wasser durch Bildung von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bildet) ungünstig aus, auch korrodiert es stärker.

Die vorliegende Erörterung der Sekundär- und Primärelemente soll noch mit einem Hinweis auf das Problem der «Brennstoffelemente» ohne deren nähere Erörterung abgeschlossen werden. Hier handelt es sich um das bereits 1894 von W. OSTWALD⁷² als erstrebenswert bezeichnete Ziel, die Kohle oder andere Brennstoffe «kalt» in einem galvanischen Element zu verbrennen. Von der Verbrennungswärme der Kohle in den Dampfkraftwerken läßt sich ja bekanntlich nur ein relativ geringer Prozentsatz als freie Energie (s. S. 85) ausnutzen. Dagegen könnte man in geeigneten elektrochemischen Ele-

⁶⁷ JEDLICKA, *Angew. Chem.* (A) **60**, 282 (1948); *Z. Naturf.* **3 a**, 670 (1948), **4 a**, 301 (1949).

⁶⁸ JEDLICKA, *Z. Naturf.* **2 a**, 354 (1947).

⁶⁹ Siehe z. B. SCHMID und VOGELE, *Helv. Chim. Acta* **16**, 366 (1933); HEISE, *Trans. Electrochem. Soc.* **75**, 155 (1939); Brom als Depolarisator: siehe BORNHAUSER, *Schweiz. Pat.* 248 612 (1948).

⁷⁰ BIOS Final Rep. No. 362, 1129; CIOS Final Rep. No. 11/50. [*Soc.* **94**, 99 (1948)].

⁷¹ HEISE, SCHUMACHER und CAHOON, *J. Electrochem.*

⁷² OSTWALD, *Z. Elektrochem.* **1**, 122 (1894).

menten die freie Energie der Kohlenstoffoxydation fast 100prozentig erhalten und aus der gleichen Gewichtsmenge Kohle eine vier- bis fünfmal größere Energiemenge als bisher gewinnen, dabei außerdem noch verschiedene andere Nachteile des bisherigen Verfahrens vermeiden. Anstelle von Kohle könnte man auch aus Kohle gewinnbare Stoffe, wie z. B. Kohlenoxyd, verwenden. Zahlreiche Forschungsarbeiten haben sich mit diesem Problem befaßt⁷³, wobei laboratoriumsmäßig gewisse Erfolge erzielt wurden. Technisch scheitert eine Realisierung bisher daran, daß sowohl der Kohlenstoff wie auch der Sauerstoff vor allem bei normalen Temperaturen sich elektromotorisch zu träge betätigen. Die Depolarisationsgeschwindigkeit ist zu klein, so daß die Elemente eine zu starke Polarisierbarkeit und geringe Kapazität besitzen, man wird daher vor allem versuchen müssen, die Reaktionsträgheit der Vorgänge weitgehend zu vermindern, vor allem durch katalytisch wirkende Zusätze. Die Verbesserung der Luftdepolarisationselemente durch Einsatz hochaktiver und strukturell günstiger Kohlelektroden läßt für den kathodischen Depolarisationsvorgang wesentliche Verbesserungen erhoffen. Auf der Anodenseite sind größere Schwierigkeiten zu überwinden, besonders mit festem Kohlenstoff als Anodenmaterial. Nun sind ja auch andere Systeme als C/O₂ oder CO/O₂ möglich. Man könnte die Knallgas-kette⁷⁴ oder die Chlorknallgaskette: H₂/Elektrolyt/O₂ bzw. Cl₂, zur elektrischen Energiegewinnung ausnützen, was bisher ebenfalls nur im laboratoriumsmäßigen Maßstab möglich ist. Bei einer 100prozentigen elektromotorischen Verbrennung würde 1 m³ Wasserstoff immerhin über 2000 Ah liefern. Man könnte also bei einer Spannung von 1 V 2 kW damit erzeugen. Ließe man die Salzsäuregewinnung aus Wasserstoff und Chlor nicht wie bisher irreversibel, sondern reversibel oder angenähert reversibel in einem galvanischen Element ablaufen, so könnte man gleichzeitig die Änderung der freien Energie als elektrische Energie gewinnen. Man könnte dabei übrigens auch den entstehenden Chlorwasserstoff abpumpen und mit Luft über geeigneten Katalysatoren wieder zu Chlor regenerieren.

Das Prinzip solcher Ketten ließe sich natürlich auf zahlreiche chemische Reaktionen übertragen. So ist in neuerer Zeit versucht worden⁷⁵, die Her-

stellung von Schwefelsäure aus SO₂ mit der Gewinnung elektrischer Energie in einem galvanischen Element zu koppeln. Dieses hat eine SO₂- und O₂-Elektrode (aus Platin bzw. Tantal). Zwar zeigten die bisherigen Laboratoriumsversuche, daß ein einigermaßen reversibler Ablauf noch nicht zu erreichen war; doch ist es zweifellos grundsätzlich lohnend, diese Probleme forschungsmäßig weiter zu bearbeiten. Beim Schwefelsäureprozeß $\text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ handelt es sich um erhebliche Energiebeträge. Von der gesamten Reaktionswärme $\Delta H = -52,1$ kcal entfällt auf die Änderung der freien Energie ΔG ein Betrag von $-49,1$ kcal. Arbeitet man auf wäßrige Lösungen von Schwefelsäure hin, so vergrößert sich ΔG noch um den Betrag der freien Energieänderung des Lösungsvorganges, der von größeren Verdünnungsgraden an erheblich ins Gewicht fällt.

In Deutschland wurden laboratoriumsmäßige Versuche bei der Verwertung der Sulfitablaugung ausgeführt, um Ligninsulfosäure in einem galvanischen Element unter Lieferung von elektrischer Energie zu CO₂ und H₂O zu verbrennen⁷⁶.

Die Verwendung und weitere Verbesserung von aktiven Kohlelektroden wird auch hier sehr wahrscheinlich neue Entwicklungsmöglichkeiten eröffnen.

Schluß

In den Fortschrittsberichten I—III ist versucht worden, die neuere Entwicklung elektrochemischer Probleme und Verfahren in ihren Hauptzügen zu schildern. Auch die neuere Geschichte der Elektrochemie vermittelt ein eindrucksvolles Bild von der Bedeutung der Grundlagenforschung sowie der erfolgreichen engen Zusammenarbeit und gegenseitiger Befruchtung von wissenschaftlicher Forschung und industrieller Auswirkung. Die im Zweiten Weltkrieg zwangsmäßig zum Teil in überstürztem Tempo vorangetriebene Entwicklung wirkt sich auf die künftige Friedensarbeit aus⁷⁷. Die erhaltenen Anregungen müssen zum Teil vor ihrer Verwertung erst noch forschungsmäßig besser fundiert und geklärt werden. Sie werden so Grundlagen für weitere Neuentwicklungen liefern. Für eine intensive Forschungs- und Entwicklungsarbeit muß auch in Zukunft der Heranbildung eines qualifizierten Nachwuchses besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

⁷⁶ SCHWABE, Papierfabrikant **39**, 129 (1941).

⁷³ Siehe z. B. GRUBE, Grundzüge der theoretischen und angewandten Chemie (Dresden und Leipzig 1930); BAUR und TOBLER, Z. Elektrochem. **39**, 169 (1933); BAUR und BRUNNER, Z. Elektrochem. **41**, 794 (1935); BAUR und PREIS, Z. Elektrochem. **43**, 727 (1937), **44**, 695 (1938); TAMARUS und KAMADA, Z. Elektrochem. **41**, 93 (1935); BLANKE, DRP 730 247 (1942); FR. MÜLLER, Arch. Metallkde. **1**, 145

⁷⁴ TOBLER, Z. Elektrochem. **39**, 148 (1933). [(1947).

⁷⁵ SEYER, ASSALY und LEITH, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 133 (1947).

⁷⁷ Interessante Berichte von USA-Seite: siehe z. B. KIRKPATRIK, Trans. Electrochem. Soc. **87**, 65 (1945); BLUM, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 85 (1946); BLOCH, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 28 (1947); FINK, J. Chem. Educat. **25**, 219 (1948); J. Electrochem. Soc. **95**, 39 C, **96**, 9 C (1949); BLUM, J. Electrochem. Soc. **95**, 58 C (1949); BURNS, J. Electrochem. Soc. **95**, 85 C (1949); KOCHLER, J. Electrochem. Soc. **94**, 76 N (1948); MANTELL, J. Electrochem. Soc. **95**, 104 C (1949); HEISE, J. Electrochem. Soc. **95**, 130 C (1949).