

## Galvanische Elemente mit Verwendung von Magnesium

Von R. Fichter

Forschungsinstitut (Neuhausen)  
der Aluminium-Industrie AG. (Chippis)

### 1. Aus welchem Grund wird Magnesium benützt?

Obwohl bei den galvanischen Elementen und Taschenlampenbatterien heute bei weitem die Kombination Zink/Kohle mit Braunstein als Depolarisator, das sogenannte *Leclanché*-Element, überwiegt, kommen in neuerer Zeit, insbesondere aus den USA, immer mehr Nachrichten über die Verwendung von Magnesium als negative Elektrode. Die grundlegende Idee ist anscheinend schon recht alt und stammt noch aus dem letzten Jahrhundert. Da nach der elektrolytischen Spannungsreihe das Magnesium um ca. 0,6 Volt unedler ist als Zink, liegt es nahe, das letztere Metall durch Magnesium zu ersetzen und damit, mit ähnlichem Arbeits- und Materialaufwand, bei einem Element etwa die Hälfte der Spannung zusätzlich zu gewinnen. Eine weitere Rolle spielt natürlich die Gewichtsersparnis, die insbesondere bei der Verwendung in militärischen Geräten oder in Ballonsonden für meteorologische Zwecke von Bedeutung ist. Allerdings sind die übrigen Bestandteile einer Batterie im Vergleich zum Gewicht des Metalls auch noch verhältnismäßig schwer. Über das Potential und die Leistungsfähigkeit verschiedener Metalle gibt Tab. 1 Auskunft.

Tabelle 1  
Vergleich der Eignung einiger Metalle

Größe	Einheit	Mg	Zn	Al	Cu
Dichte . . . . .	g/cm <sup>3</sup>	1,75	7,1	2,7	8,9
Elektrochemisches Äquivalent . . . . .	g/Ah	0,45	1,22	0,34	1,19
Elektr.-menge pro Gewicht . . . . .	Ah/g	2,2	0,82	2,94	0,84
Elektr.-menge pro Volumen . . . . .	Ah/cm <sup>3</sup>	3,8	5,9	8,0	7,3
Potential gegen Kohle-Braunstein-Puppe	V	-2,2	-1,5		
Energie pro Gewicht*	Wh/g	4,8	1,2		

\* Errechnet unter Zugrundelegung des angegebenen Potentials als EMK.

Man ersieht daraus, daß bei vollständiger Ausnützung Magnesium gewichtsmäßig fast 3mal günstiger ist als Zink, volumenmäßig jedoch etwa 1,5-

mal ungünstiger. Sehr vorteilhaft wäre auch die Verwendung von Aluminium, jedoch sind hierüber noch sozusagen keine praktischen Ergebnisse bekannt geworden, weil das Aluminium durch seine Oxydschicht stets gut geschützt wird. Da als positive Elektrode in erster Linie auch wieder Kohle in einem Depolarisator in Frage kommt, wurde in dieser Tabelle auch das versuchsmäßig ermittelte Potential (siehe weiter unten) von Mg und Zn gegen die Kohle-Braunstein-Puppe aufgenommen und mit Hilfe dieser Zahlen überschlagsmäßig die Energieabgabe der erwähnten Metalle in Wattstunden pro Gramm (Wh/g) berechnet. Diese Angaben haben rein praktische Bedeutung und sollen zeigen, daß aus Magnesium etwa 4mal mehr Energie herausgeholt werden kann als aus dem gleichen Gewicht Zink.

### 2. Bisher bekannt gewordene Magnesium-Elemente

Schon in einer Publikation von HEIM aus dem Jahre 1887<sup>1</sup> wird Magnesium als Metall für galvanische Elemente erwähnt, wenn die Untersuchung auch rein theoretischen Charakter trug. Als einzig brauchbare Elektrolyte werden MgSO<sub>4</sub> und MgCl<sub>2</sub> empfohlen, und letzteres wird wegen der hohen Spannung vorgezogen. Als besonders günstig wurde damals ein abgeändertes *Bunsen*-Element ausprobiert, in welchem zwei Elektrolyte vorhanden sind, nämlich in der Umgebung der Kohlenelektrode Salpetersäure und in der Umgebung des Magnesiums eine Lösung eines der beiden genannten Magnesiumsalze. Eine entsprechende Abänderung des Chromsäure-Elementes wird als ungünstig bezeichnet. In Analogie zum *Leclanché*-Element wurde ebenfalls Magnesium in Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat ausprobiert, wobei sich der Braunstein in einer die Kohle umgebenden Tonzelle befand. Die gemessene Spannung betrug bei 0,1 A Belastung 2,3 V.

RITTBERGER ließ sich im DRP 190 791 ein Element mit Magnesium-Elektrode, welche mit einer Oxydschicht versehen ist, schützen. Das Magnesium wird durch Eintauchen in warmes Wasser während einiger Zeit oxydiert. Der Elektrolyt soll dann die Oxydschicht durchtränken.

<sup>1</sup> Elektrotechn. Z. 8, 472 und 517 (1887).

BÖHM<sup>2</sup> verwendet eine negative Elektrode, welche in Form eines Bandes oder eines Drahtes an einem besonderen Gefäß, welches den pastenförmigen Elektrolyten enthält, vorbeigezogen und hierauf zum Depolarisator herangezogen wird, und welche im wesentlichen aus Magnesium oder auch aus Zink besteht. Nach einer anderen Ausführungsform<sup>3</sup> wird die negative Elektrode aus Magnesiumband von höchstens 0,1 mm Dicke in den Elektrolyten hineingeschoben.

Nähere Angaben über den Elektrolyten und Depolarisator sind aus den Patenten von FERRABINO<sup>4</sup> zu entnehmen. Als Depolarisator werden darnach Persalze, z. B. Persulfat, und als Elektrolyt die Lösung eines indifferenten Salzes, z. B. Kaliumsulfat, verwendet. Damit bei offenem Stromkreis, d. h. wenn das Element nicht belastet ist, das Magnesium nicht aufgelöst wird, setzt FERRABINO Chromsalze oder Chromate zu. Für die Kombination Magnesium/Kohle wird als Depolarisator Braunstein oder auch Bleiperoxyd erwähnt. In diesem Fall soll sich als Elektrolyt eine Lösung von 10 % Magnesiumchlorid, welches nach unserer Erfahrung jedoch korrodierend wirkt, oder Magnesiumsulfat mit 1—2 % Kaliumdichromat oder Kaliumferrocyanid als Inhibitor eignen.

Im Element von MATARAZZO<sup>5</sup> wird Magnesium einfach im Wasser zersetzt, während als Depolarisator Nickelperoxyd, Braunstein, Kaliumpermanganat usw. oder auch ein Silber- oder Quecksilbersalz dient. Dieses Element soll eine EMK von ca. 2 V liefern.

Ein sehr interessantes Element ist in den Patenten von GORDON<sup>6</sup> beschrieben. Wie Abb. 1 zeigt, besteht die positive Elektrode aus einem Kohlenrohr und die negative Elektrode aus einem oder mehreren Magnesiumstäbchen. Am besten eignet sich eine Magnesium-Legierung mit ca. 1 % Mangan und 5—6 % Aluminium. Der Elektrolyt, eine Lösung von Kaliumbromid oder einem anderen Kaliumhalogenid, wird in einer Faserstoffschicht, z. B. Holzwolle, die sich im Raum zwischen den Elektroden befindet, aufgesogen. Es handelt sich um ein Element mit Luft-Depolarisation, und die Faserstoffschicht muß deshalb recht locker sein, damit die Luft sehr gut Zutritt hat. Lagerfähige Elemente können so hergestellt werden, daß unter der Faserstoffschicht eine Kaliumbromid-Pastille angebracht wird. Das Element wird dann einfach vor Gebrauch in Wasser eingetaucht. Die EMK beträgt im unbelasteten Zustand 1,6 V. Bei Belastung mit ca. 0,1 A fällt sie auf 0,7 V und steigt dann während des Gebrauchs innerhalb einer Stunde auf ca. 1 V. Diese Spannung soll etwa 70 Stunden lang gleich bleiben!

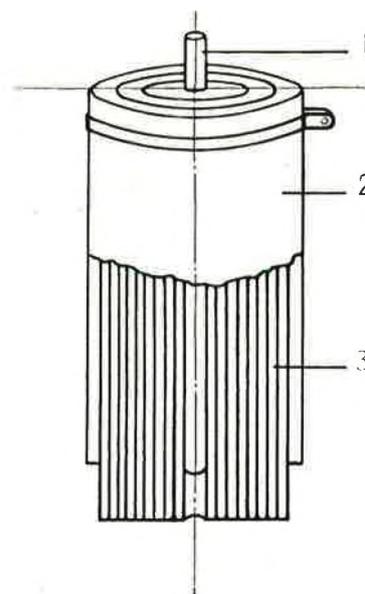
<sup>2</sup> DRP 475 431.

<sup>3</sup> DRP 528 908.

<sup>4</sup> Schweiz. P. 137 015, 137 016; DRP 495 799; Brit. P. 301 932, 307 050.

<sup>5</sup> Ital. P. 352 301.

<sup>6</sup> DRP 643 768; Brit. P. 423 301, 433 353; Light metals 1, 172 (1938) und 9, 354 (1946).



AIAG 1482 a

Abb. 1: GORDON-Element

1 Magnesiumstab, 2 Kohlenrohr, 3 Holzwolle

In den Patenten von RUBEN<sup>7</sup> wird ein Element beschrieben, bei welchem sich der Elektrolyt in einem mit Graphit überzogenen Stahlbecher befindet, in den ein Magnesiumstab eingetaucht wird. Als Elektrolyt wird z. B. folgende Lösung angegeben:

10 g  $\text{CrO}_3$  und 0,06 g  $\text{AlF}_3$  auf 30  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  oder  
10 g  $\text{CrO}_3$  und 0,006 g  $\text{NH}_4\text{F}$  auf 30  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Dieser Elektrolyt muß filtriert werden. Um den sich entwickelnden Wasserstoff abzuführen, ist ein besonderes Röhrchen vorgesehen.

In einem neuen amerikanischen Artikel von KNIGHT<sup>8</sup> werden weitere Elemente beschrieben, die z. T. während des Krieges in den USA entwickelt und eingesetzt wurden. Sie haben sich besonders bei den Radio-Wettersonden bewährt. Demnach werden anscheinend von der *Callender's Cable and Construction Co.* GORDON-Elemente in verschiedenen Größen hergestellt<sup>6</sup>.

Auch über ein Element der *Burgess Battery Co.* konnte einiges in Erfahrung gebracht werden<sup>9, 10</sup>. Nach der Patentschrift soll als negative Elektrode Magnesium, Zink oder Aluminium verwendet werden können, während der Elektrolyt derselbe ist wie beim Element vom Typ *Leclanché* ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{ZnCl}_2$ ). Als Korrosionsschutz dient Chromsäure oder ein Chromatzusatz mit einem Glucosid oder einem Metallglucosid.

Aus den Publikationen ist zu entnehmen, daß als Depolarisator bei der Verwendung von Magnesium

<sup>7</sup> US P. 2 257 129, 2 257 130, 2 306 408, 2 306 409.

<sup>8</sup> Material and Methods 24, 1469 (1946).

<sup>9</sup> US P. 2 343 194.

<sup>10</sup> MULLEN und HOWARD, Electrochem. Soc., Preprint 90—33.

Silberchlorid sehr günstig ist. Die positive Elektrode besteht aus Silber mit elektrolytisch darauf niedergeschlagenem Silberchlorid (oder eventuell auch aus Kohle). Die Normalspannung dieses Elementes beträgt ca. 1,5 V. Eine solche Batterie soll bei gleicher Leistungsfähigkeit fast 3mal leichter sein als eine der üblichen. Sie wird gewöhnlich aus folienförmigen Elektroden hergestellt, indem man die 25 bis 75 Mikron dicken Silber- und Magnesiumfolien mit einer Zwischenlage aus saugfähigem Papier spiralig aufwickelt. Die Anschlüsse bestehen aus Blei-Draht. Bei der Fabrikation sorgt man für sehr trockene Atmosphäre (27° C, 20 % rel. Feuchtigkeit) und verschließt die Batterien sofort in dichte Packungen. Auch diese Batterien müssen also erst vor Gebrauch in Wasser getaucht werden und sie sind deshalb außerordentlich lange lagerfähig. Sie sollen in einem besonders großen Temperaturbereich, auch in arktischen Verhältnissen, brauchbar sein. Für höhere Spannungen oder geringe Strombelastung werden auch Typen hergestellt, bei welchen die Elektroden die Form von Platten haben.

Diese Magnesium-Silberchlorid-Elemente haben eine Anlaufzeit von 30—40 sec, welche bei Herstellung mit sehr reinen Ausgangsstoffen heruntergedrückt werden kann. Eine kleine Auslese ist in Tab. 2

Tabelle 2  
Einige amerikanische Mg-Batterien

Bezeichnung	Nominalspannung	Gewicht	Belastung, beispielsweise		
			Strom	Dauer	Spannungsabfall
4 mc 192	6,3 V	280 g trocken 400 g feucht	1,6 A	2 h	6,3—5,5 V
1 cc 7,5	1,35 V	3 g trocken 5 g feucht	1 A	5 min	1,35—1,34 V
4—2 cc 304	12 V	1,2 kg	40 A	7 min	12—8,8 V

enthalten. Bemerkenswert sind die hohen Stromstärken, die den Mg/AgCl-Elementen entnommen werden können. Die Entladungskurve einer normalen Burgess-Batterie ist in Abb. 2<sup>8, 10</sup> dargestellt. Die Spannung zeigt trotz des relativ hohen Entladungsstromes von 0,23 A eine bemerkenswerte Konstanz (der Belastungswiderstand betrug 14,2 Ohm).

Auch die Dow Chemical Co.<sup>11</sup> ließ sich ein Element auf der Basis Magnesium/Kohle schützen. Als Elektrolyt dient Chromsäure (11 Teile CrO<sub>3</sub> auf 100 Teile Wasser). Als Depolarisator wird Kohlepulver mit CrO<sub>3</sub> verwendet. Das Potential beträgt 1,2 V. Wie aus einem Aufsatz von BARBIAN und McNULTY<sup>12</sup> hervorgeht, wurde auch der Zusatz von Phosphorsäure und Sulfationen ausprobiert.

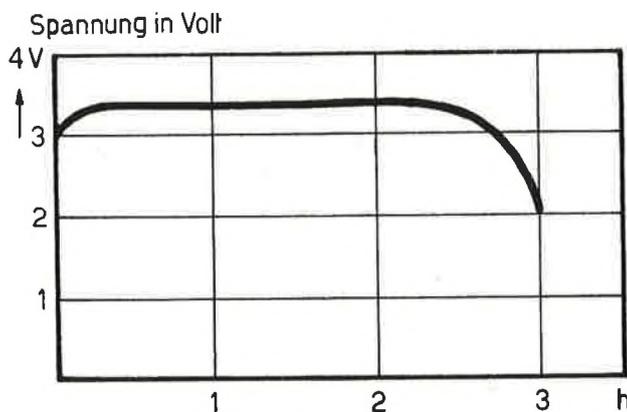
<sup>11</sup> US P. 2 301 390.

<sup>12</sup> BARBIAN und McNULTY, Electrochem. Soc., Preprint 91—7.

Als geeignete Elektrolyten werden empfohlen:

1. 40 % CrO<sub>3</sub>; 23 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
2. 40 % CrO<sub>3</sub>; 15 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 0,01 % SO<sub>4</sub>''
3. 45 % CrO<sub>3</sub>; 20 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 0,01 % SO<sub>4</sub>''

Auch diese Batterien scheinen sehr vielversprechend zu sein. Sie zeigen sehr hohe Kapazitäten.



ÄIAG 1482 b

Zeit in Stunden →

Abb. 2

Entladungskurve einer Burgess-Batterie

Stromstärke: 0,23 A

Widerstand: 14,2 Ohm

Endlich ist noch ein regenerierbares Magnesium-Element der *Compagnie Générale d'Electricité*<sup>13</sup> zu erwähnen. Eine neutrale Salzlösung (z. B. Alkali- oder Erdalkalisulfat) bildet den Elektrolyten, während als positive Elektrode ein Bleisalz (Sulfat oder Halogenid) in Frage kommt. Es tritt z. B. folgende Reaktion ein (summarisch):



Der Elektrolyt ist praktisch daran unbeteiligt. Das Element muß vor Luftzutritt geschützt werden. Die Regenerierung wird durch Eintauchen in diejenige Säure, deren Bleisatz gewünscht wird, vorgenommen.

### 3. Entwicklung eines neuen Magnesium-Elementes

Da es beim Ersatz des Zinks durch Magnesium gegeben ist, als positive Elektrode den Kohlenstift mit dem bekannten aus Braunstein, Graphit und Ruß zusammengesetzten Depolarisator beizubehalten, stellen wir uns in erster Linie die Aufgabe, einen geeigneten Elektrolyten zu finden. Immerhin muß hier festgestellt sein, daß die Leistungsfähigkeit eines Elementes weitgehend von der Qualität des Depolarisators abhängt. Die erwähnten Beimischungen

<sup>13</sup> DRP 628 764.

zum Braunstein dienen einerseits zur Hebung der elektrischen Leitfähigkeit (Graphit) und andererseits zur Auflockerung der sog. *Puppe* (Azetylenruß).

a) *Der Elektrolyt.* Bei der Auswahl des Elektrolyten hat man zwei Forderungen zu erfüllen, die sich sogar widersprechen:

1. soll er eine möglichst hohe Spannung liefern oder, mit anderen Worten, das Magnesium aktivieren;
2. soll er das Magnesium nicht angreifen, solange dem Element kein Strom entnommen wird.

Wir stellten bei unseren Versuchen von Anfang an fest, daß sich Persulfatlösungen recht gut eignen, da diese verhältnismäßig hohe Spannungen zu erzeugen imstande sind und das Metall nicht stark angreifen (solche Salze sind teilweise schon in den erwähnten Patenten von FERRABINO<sup>4</sup> vorgeschlagen worden). Um die Korrosion weiter herabzusetzen, empfiehlt sich der Zusatz von *Inhibitoren*. In Frage kommen: Dichromat, Chromat, Fluorid, Permanganat und eventuell Ferrocyanid. Nach unseren Erfahrungen bewährt sich nur Dichromat, da die anderen Zusätze die Spannung zu stark herabsetzen. Bei Dichromatzusatz wird die Spannung sogar unter Umständen gesteigert, wenn man nicht mehr als 0,5—1 % zusetzt.

Halogenide und Carbonate allein, oder in Mischung mit Persulfat oder mit Inhibitoren, bewähren sich nicht. Die Halogenide geben wohl beachtenswerte Spannungen, wirken aber stets relativ stark korrodierend. Besonders die Chloride sind schädlich, da sie das bei der Auflösung von Magnesium entstehende Magnesiumhydroxyd  $[Mg(OH)_2]$  zersetzen, unter der Bildung von Salzsäure, welche dann das Magnesium erneut angreift.

Auch Ammoniumsalze sind nicht zu empfehlen, da sie eine besonders starke Gasentwicklung hervorrufen und außerdem den günstigen Einfluß des Dichromates zu einem Teil illusorisch machen, weil durch das gebildete Ammoniak das Dichromat zu Chromat reduziert wird.

Ebensowenig bewährt sich der Ersatz des Persulfates durch andere Persalze oder durch Wasserstoffperoxyd. Von organischen Salzen versuchten wir Formiat, Acetat, Tartrat, Oxalat und Sauerkleesalz, in Mischung mit Persulfat und untereinander, teilweise auch allein. Wir konnten mit keinem der genannten Salze günstige Verhältnisse finden.

Verhältnismäßig hohe Spannungen erzielten wir mit Gemischen von Kaliumpersulfat mit Kaliumsulfat. Allerdings neigen diese Mischungen zu Lokalkorrosionen. Ein Zusatz von 0,5—1 % Kaliumdichromat hemmt den Angriff sehr stark. Besser bewährt sich die Beimischung von Magnesiumsulfat an Stelle von Kaliumsulfat zum Kaliumpersulfat.

Überraschenderweise zeigte sich, daß die Spannung noch ganz bedeutend gesteigert werden kann, wenn statt der Kaliumsalze die entsprechenden Natriumsalze verwendet werden<sup>14</sup>. Möglicherweise hängt diese Erscheinung mit der besseren Löslichkeit der Natriumsalze zusammen. Hohe Natriumpersulfat-Konzentrationen geben Spannungen bis zu 2,5 V zu Beginn der Belastung. Der Persulfatgehalt des Elektrolyten soll im allgemeinen bedeutend höher sein als der Sulfatgehalt. Setzt man als Inhibitor 0,5 % Kaliumdichromat zu, so sinkt die Spannung höchstens um etwa 0,1 V. Eine Beigabe von Natriumhydroxyd ist sehr nützlich, da dadurch der saure Charakter der Lösung etwas gedämpft wird und die Korrosionsbeständigkeit des Magnesiums steigt. Der Zusatz beträgt 0,1—0,2 %.

Persulfate haben die unangenehme Eigenschaft, daß sie sich beim Erwärmen der Lösung zersetzen. Der Elektrolyt darf daher nicht erwärmt werden (etwa zur besseren Auflösung der Salze oder zur Verkleisterung), da sonst der Sauerstoff entweicht und die Lösung wieder stärker sauer wird (unter Bildung von Bisulfat, bzw. Schwefelsäure).

Natriumpersulfat ist das beständigste der Persulfate und der Sulfatzusatz erhöht diese Beständigkeit.

Besonders bewährt hat sich folgende Zusammensetzung des Elektrolyten:

- 20 %  $Na_2S_2O_8$
- 6 %  $Na_2SO_4$
- 0,2 % NaOH und
- 0,5 %  $K_2Cr_2O_7$

Ausgedehnte Korrosionsversuche zeigten, daß Magnesium und Magnesiumlegierungen in dieser Lösung verhältnismäßig sehr gut beständig sind. Das  $p_H$  beträgt etwa 2.

Die Steigerung der Spannung läßt sich dadurch erreichen, daß man den Elektrolyten mit Natriumpersulfat stark übersättigt. Allerdings nimmt dann die Korrosionsbeständigkeit des Magnesiums ab. Außerdem haben Elektrolyte, die noch einen Bodenkörper von ungelösten Salzen aufweisen, die Eigenschaft, sich bei allen eventuell vorhandenen Öffnungen auszukristallisieren.

b) *Die Magnesium-Elektrode.* Da Reinformmagnesium wegen seiner schlechten Verarbeitbarkeit wenig Verwendung findet, war es zum vornherein gegeben, die Versuche mit Legierungen durchzuführen. Bei Vergleichen stellten wir fest, daß die Legierungen mit 6 % Al (VSM-Gattung Mg—6 Al) und mit 2 % Mangan (VSM-Gattung Mg—2 Mn) ungefähr gleich gute Spannungen liefern («Aviomag»<sup>15</sup> K6 und KM). Bei Reinformmagnesium wird die Spannung etwas niedriger. Vom Standpunkt der Erwärmung und der Korrosionsbeständigkeit aus ist die Legierung Mg—2 Mn der

<sup>14</sup> Schweiz. P. 245 180.

<sup>15</sup> Geschützte Wortmarke.

Legierung Mg—6 Al vorzuziehen. Für die Stärke des Angriffs in der Lösung spielt der Zustand der Oberfläche des Metalls eine große Rolle. Gespritzte Becher verhalten sich in dieser Beziehung sehr günstig, eher besser als Preßprofile und als gewalzte Bleche. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß die Herstellung der *Becher* keinerlei Schwierigkeiten bereitet und an einer gebräuchlichen, für die Herstellung von Zinkbechern geeigneten Schlagspritzmaschine ohne besondere Erwärmung durchgeführt werden kann.

Bei den heute verwendeten Zink/Kohle-Elementen wird das Zink amalgamiert und dadurch aktiviert. Ein ähnliches Verfahren bei Magnesium bewirkt eine bedenkliche Zunahme der Korrosionsanfälligkeit. Die Spannung kann allerdings etwas gesteigert werden. Auch ein Zusatz von Quecksilbersalz zum Elektrolyten führt nicht zum gewünschten Ziel.

Sehr bemerkenswert ist es, daß man durch Behandlung des Magnesiums mit einer der bekannten Dichromat-Salpetersäure-Schutzbeizen nicht nur die Korrosionsbeständigkeit des Metalls gegenüber dem Elektrolyten, sondern auch die Spannung steigern kann (bei der Verwendung der obenerwähnten Salzmischungen). Mit dieser Schutzbeize erhält das Magnesium eine gelbe Schicht von Chromichromat.

Da das Magnesium, insbesondere in der Wärme, schon vom Wasser angegriffen werden kann, dürfen die Magnesiumbecher vor der Behandlung in der Beize nicht in einer heißen, wässrigen Lösung entfettet werden, sondern man muß sie bei Zimmertemperatur reinigen, am besten mit organischen Lösungsmitteln.

Damit eine vorzeitige Lochbildung im Magnesiumbecher infolge Korrosion oder infolge des natürlichen Angriffs beim Gebrauch des Elementes unschädlich ist, kann man den Becher außen mit einem selbsttragenden, dichten Kunstharzüberzug versehen, indem der Becher mit einem geeigneten Kunstharzlack überzogen wird. Die Lebensdauer und Lagerfähigkeit der Elemente kann auf diese Weise unter Umständen sehr stark gesteigert werden.

c) *Herstellung von Batterien und Trockenelementen.* Die Befestigung von Anschlußdrähten oder -bändchen an den Magnesium-Bechern bietet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Wird der Becher lokal verzinkt, so lassen sich verzinkte Kupferdrähte gut anlöten. Auch die Punktschweißung läßt sich mit Erfolg anwenden. Wegen des ähnlichen Schmelzpunktes wählt man in diesem Falle mit Vorteil Drähte oder Bänder aus Al als Anschlußstücke. Es bietet sich eine große Anzahl verschiedener Möglichkeiten.

Bei den Trocken-Elementen wird bekanntlich der Elektrolyt verkleistert. Wie bereits erwähnt, kommt für unseren Elektrolyten eine Heißverkleisterung nicht in Frage. Es gibt jedoch auch Verfahren, die

bei Zimmertemperatur ausgeführt werden. Außerdem kann der Elektrolyt auch mit einem porösen Mittel, z. B. Holzwolle, aufgesogen werden. Elemente mit solchen Einrichtungen sind in mannigfachen Formen bekannt.

In Magnesium-Elementen wird während des Betriebes im allgemeinen Gas entwickelt. Es handelt sich bei unserem Elektrolyten in erster Linie um Wasserstoff. Der anzustrebende Zustand, daß das gesamte Gas durch den Depolarisator vernichtet wird, wie es beim *Leclanché*-Element weitgehend der Fall ist, scheint im Magnesium-Element nur mit Schwierigkeiten erreichbar zu sein. Diese Gasentwicklung ist jedoch kein großer Nachteil. Man kann feine Abzugsöffnungen im Element vorsehen. Solche sind beispielsweise auch bei Naß-Elementen vom Typ *Leclanché* gebräuchlich.

d) *Der Spannungs- und Stromverlauf.* Die Spannung unseres Magnesium-Elementes<sup>14</sup> ist verhältnismäßig sehr hoch und beträgt in unbelastetem Zustand 2,6—2,7 V (zum Vergleich: *Leclanché* 1,7 V). In Abb. 3

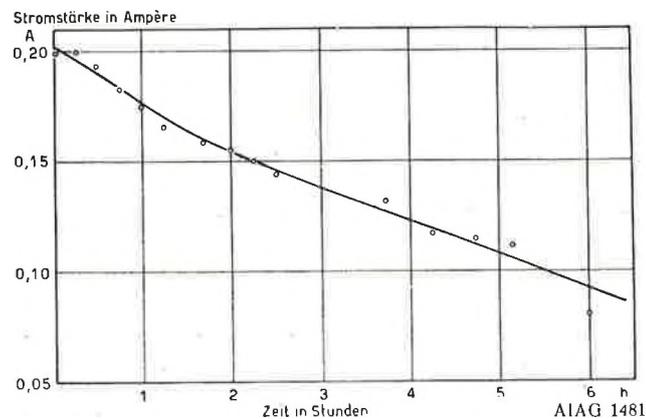


Abb. 3

Spannungsverlauf eines Magnesium-Elementes bei kurzer Belastung

Brenndauer zweimal täglich 10 min Spannung, gemessen jeweils am Anfang der Belastungszeiten. Belastung mit einer Taschenlampenbirne

ist die Kurve des Spannungsverlaufes einer Batterie aus zwei Elementen bei Momentangebrauch (2 x täglich 10 min) dargestellt und zwar so, daß die Punkte den unter Belastung am Anfang der jeweiligen Benutzungsdauer gemessenen Spannungen entsprechen. Diese Kurve ist so gewonnen, daß eine Batterie aus zwei unserer Magnesium-Elemente zusammengesetzt wurde. Diese zweizellige Batterie leistet also ungefähr dasselbe was eine dreizellige Zink/Kohle-Batterie.

In Abb. 4 ist der zeitliche Stromstärkeverlauf einer zweizelligen Magnesiumbatterie dargestellt. Sie wurde auch in diesem Falle einfach mit einer Taschenlampenbirne belastet.

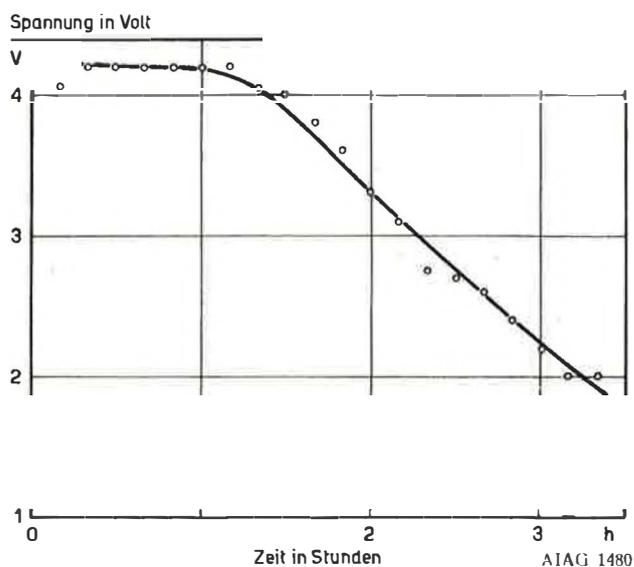


Abb. 4  
Stromstärkeverlauf eines Magnesium-  
Elementes  
Dauerbelastung mit einer Taschenlampenbirne

Die großen Vorteile einer zweizelligen Batterie, die in bezug auf Spannung und Stromstärke dasselbe leistet wie bisher eine dreizellige, sind sofort einzusehen: die Herstellung ist einfacher und billiger. Vielleicht ist es von Vorteil, bei der Herstellung solcher Batterien die Dimensionen der gebräuchlichen beizubehalten. Auch das wird ohne weiteres möglich sein. Man müßte nur den freiwerdenden Raum irgendwie ausfüllen.

Die Lagerfähigkeit wird durch den Kunstharzüberzug bedeutend erhöht. Geht man zu der in Abschnitt 2 erwähnten Methode über, die Flüssigkeit erst vor Gebrauch zuzugeben, so kann sie natürlich noch ganz bedeutend gesteigert werden. Überhaupt ist festzustellen, daß zweifellos eine technische Weiterentwicklung der Magnesium-Batterie ihre Eigenschaften noch erheblich verbessern kann.

**Zusammenfassung:** Galvanische Elemente unter Verwendung von Magnesium gewinnen eine zunehmende Bedeutung, besonders in den Vereinigten Staaten. Die Zahl der Patente und Publikationen wächst ständig. Nach einem Überblick über die bisher erschienene Literatur wird über eigene Versuche zur Herstellung eines solchen Elementes berichtet. Da an der Braunstein/Kohle-Puppe festgehalten wurde, handelt es sich hauptsächlich um die Entwicklung eines geeigneten Elektrolyten und um die Oberflächenbehandlung des Magnesiums.