Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke

Band: 62 (1971)

Heft: 22

Artikel: Fortschritte auf dem Gebiete der Quecksilberbatterien

Autor: Ruetschi, P.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-915866

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

BULLETIN

DES SCHWEIZERISCHEN ELEKTROTECHNISCHEN VEREINS

Gemeinsames Publikationsorgan des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins (SEV)
und des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätswerke (VSE)

Fortschritte auf dem Gebiete der Quecksilberbatterien

Von *P. Ruetschi,* Yverdon

621.355:621.35.035.221.324

1. Einleitung

Den Quecksilberbatterien haben sich in den letzten Jahren ständig neue und wachsende Anwendungsgebiete eröffnet. Sie sind heute diejenigen galvanischen Stromquellen, welche pro Volumeneinheit die grösste Energiemenge zu speichern vermögen. Ein Grossteil jener mannigfaltigen, tragbaren, elektrischen Kleingeräte, welche durch die Fortschritte in der Miniaturisierung der Elektronik eine unerhörte Vervollkommnung erfahren haben und welche unsere anspruchsvolle Lebensweise in so vielfältiger Art erleichtern, werden durch Quecksilberbatterien gespiesen: Schwerhörigenapparate, Personensuchanlagen, elektronische Uhren, Herz-Schrittmacher, Beleuchtungsmesser für Photoapparate und automatische Filmkameras, um nur die wichtigsten zu nennen.

In neuester Zeit konnten dank intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeiten die Quecksilberbatterien nochmals entscheidend verbessert werden, hauptsächlich in bezug auf Kapazität, Dichtigkeit und Lagerfähigkeit. Im folgenden sollen diese Fortschritte näher besprochen und die Leistungsfähigkeit der Quecksilberbatterien soll mit derjenigen anderer, neuerer Batterien höchster Energie, verglichen werden.

2. Energiedichte

Im Zusammenhang mit der Publizität, welche den elektrischen Fahrzeugen gewidmet wird, kann man viele Artikel über neue Batterien höheren «Energieinhaltes» lesen. Dieser Ausdruck bedarf einer genaueren Definition, nämlich, ob es sich dabei um einen höheren Energieinhalt pro Volumeneinheit (Wh/cm^3) oder pro Gewichtseinheit (Wh/g) handelt. Der Aspekt des Gewichtes ist im Hinblick auf die elektrische Traktion zu Recht betont worden. Für die erwähnten tragbaren, elektrischen und elektronischen Kleinstgeräte spielt jedoch das Volumen der Energiequelle die ausschlaggebende Rolle. Es stellt sich heraus, dass die leichtesten Energiequellen, welche für Elektrofahrzeuge von besonderem Interesse sind, meist pro Volumeneinheit weniger Energie speichern als die relativ schweren Primärbatterien, welche den Gegenstand dieser Abhandlung bilden.

Wie hier gezeigt werden soll, steht unter den praktisch verwendbaren elektrochemischen Stromquellen, nämlich denjenigen, welche eine gute Lagerfähigkeit, eine konstante Spannung während der Entladung, einen niederen inneren Widerstand und eine grosse Betriebszuverlässigkeit kombiniert aufweisen, die Quecksilberbatterie in bezug auf die volumetrische Energiedichte (Wh/cm^3) an erster Stelle.

3. Elektrochemische Reaktionen im Quecksilberelement

Das elektrochemische System Quecksilberoxyd—Kalilauge—amalgamiertes Zink ist seit mehr als 80 Jahren bekannt. Jedoch wurde hieraus erst kurz vor der Mitte des 20. Jahrhunderts, durch den Erfinder *Rubens* und die Firma Mallory in den USA, eine praktisch brauchbare Energiequelle entwickelt.

Die elektrochemischen Reaktionen im Quecksilberelement waren in neuester Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen, wobei der Mechanismus der einzelnen Teilschritte weitgehend geklärt wurde. Global lassen sich die Reaktionen wie folgt formulieren:

Negative Elektrode: $Zn + 2(OH)^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$ (1)

Positive Elektrode: $2e^- + HgO + H_2O \rightarrow Hg + 2(OH)^-$ (2)

Gesamtreaktion: $HgO + Zn \rightarrow ZnO + Hg$ (3)

Die Elektronen, welche an der negativen Elektrode freigesetzt werden, durchlaufen den äusseren Stromkreis als nutzbarer Strom und werden an der positiven Elektrode wieder aufgenommen.

Die Zinkoxydation in der negativen Elektrode verläuft über die Lösungsphase, das heisst, es werden intermediär im Elektrolyt gelöste Zinkationen gebildet [1...3][1]), welche dann nach Übersättigung der Lösung in Form von Zinkoxyd ausfallen:

$$Zn + 4(OH)^- \rightarrow Zn(OH)_4^{-2} + 2e^-$$
$$Zn(OH)_4^{-2} \rightarrow ZnO + 2(OH)^- + H_2O$$

Bei langsamer Entladung einer Elektrode aus amalgamiertem Zinkpulver erfolgt die Auflösung der Zinkkörner unter Bildung hexagonaler Frasslöcher von 10 bis 100 µm Durchmesser. Die Zinkoxydkriställchen wachsen aus der Lösung an lokalisierten Stellen auf (Fig. 1).

Das entstehende ZnO erscheint in einer ersten Phase als gallertigwolkiger Niederschlag. Mit fortschreitender Entladung bilden sich zuerst kleine weisse, dann relativ grosse, oft bläulich-transparent erscheinende ZnO-Agglomerate mit scharfen

[1]) Siehe Literatur am Schluss des Aufsatzes.

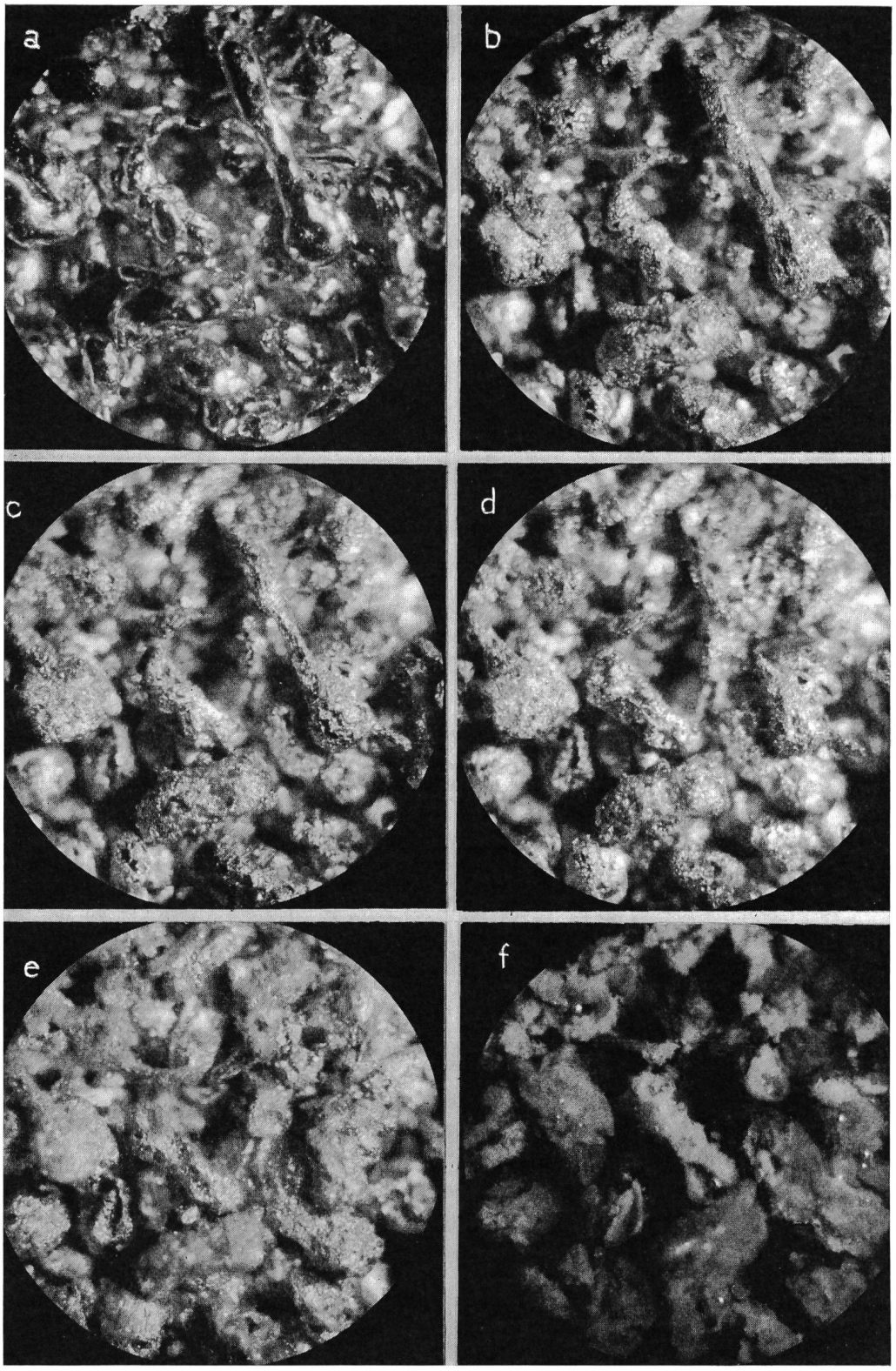


Fig. 1
Anodische Oxydation von amalgamiertem Zinkpulver in KOH Lösung (46 % KOH + 2 % ZnO)
Vergrösserung 46 ×
Entladung mit zeitlich linear ansteigendem Potentional (0,1 mV/min)
in transparenter Plexiglas-Zelle mit HgO-Referenzelektrode
a unentladene Elektrode
b nach 120 min Entladung
c nach 180 min Entladung
d nach 300 min Entladung
f nach 510 min Entladung
In *d* werden die ersten wolkigen ZnO Niederschläge sichtbar, in *f* die charakteristische, lokalisierte ZnO Kristallisation

Umrisskonturen. Unter dem Elektronenmikroskop zeigt sich, dass die individuellen ZnO-Kriställchen ausserordentlich klein und nadelförmig sind. Sie weisen eine entfernte Ähnlichkeit zum ZnO auf, das durch Zersetzung von γ-$Zn(OH)_2$ unter Vakuum entsteht [4] (Fig. 2).

Anders als dieses, zeigt das bei der Entladung entstehende ZnO jedoch keine Fasertextur in der Feinbereichs-Elektronenbeugung, sondern besteht aus zwar kleinen, aber diskreten Einkristallen, die sich ausblenden und einzeln beugen lassen. Die dabei gefundene Nadelachse ist die kristallographische C* Achse, und senkrecht dazu findet man die a_* Achse. Die röntgenographisch bestimmten Kristallitgrössen von in Vakuum erzeugtem ZnO aus γ-$Zn(OH)_2$ liegt bei 200 Å, während Fig. 2 auf einen etwa um eine halbe bis 1 Zehnerpotenz grösseren Kristallitdurchmesser schliessen lässt. Nach allen vorliegenden Daten darf man annehmen, dass bei der Entladung das ZnO direkt, und nicht via $Zn(OH)_2$, entsteht.

Röntgendiagramme der entladenen Elektrode weisen keine Spuren von Zinkhydroxyd auf; es findet sich nur Zinkoxyd. Dies letztere ist bekanntlich auch vom Löslichkeitsprodukt her die stabilere Phase [5] (Fig. 3).

In der positiven Elektrode bilden sich bei der Reduktion von Quecksilberoxyd zunächst winzige, an der Oberfläche adsorbierte Quecksilbertröpfchen. Auch hier scheint die Reaktion über die Lösungsphase zu verlaufen [6]. Allerdings ist die Löslichkeit von Quecksilberoxyd in Kalilauge sehr gering, etwa 0,07 g/l [7]. Die Quecksilbertröpfchen bewegen sich unter dem Einfluss konvektiver Strömungen und der elektrischen Felder an der Oberfläche und fliessen zu grössern Quecksilberkügelchen zusammen (Fig. 4).

Zur Verhinderung der Polarisation der positiven Elektrode wird ihre Kapazität, im Vergleich zur negativen Elektrode, in einem bestimmten Verhältnis überdimensioniert. Eine vorzeitige Polarisation der positiven Elektrode würde zu Wasserstoffentwicklung und Druckanstieg in der Zelle führen. Um eine optimale Massenausnützung zu erreichen, müssen auch die Porosität und die Elektrolytkonzentration genau richtig proportioniert sein.

Fig. 2
Elektronenmikroskopische Aufnahme von ZnO, das durch Entladung einer amalgamierten Zinkpulver-Elektrode in 42,7 % KOH + 8,4 % ZnO bei 18 mA/g gebildet wurde
Vergrösserung: 20 000 ×
Elektronenmikroskop der Universität Bern, 60 kV, Kohle Objektträgerfolie
Die Kristalle liegen in der Elektrode, nicht wie im obigen Bild dispersiert vor, sondern sind längs der Nadelachse zu grossen Aggregationen verwachsen, welche ihrerseits kristallähnliches Aussehen haben

4. Zur Energiedichte der Quecksilberbatterie

Pro Mol Quecksilberoxyd und pro Mol Zink erhält man nach dem Gesetz von *Faraday* eine Elektrizitätsmenge von $nF = 2 \cdot 96500$ C. Die Zellenreaktion [3] liefert eine freie Energie von

$$\Delta G = \Delta G_{ZnO} + \Delta G_{Hg} - \Delta G_{HgO} - \Delta G_{Zn} = -62 \text{ kcal}$$

entsprechend einer elektrischen Energie von $2{,}6 \cdot 10^5$ J. (Die ΔG's sind die freien Bildungsenergien.) Für die elektrische Spannung des Quecksilberelementes errechnet sich demnach folgender Wert:

$$U = -\Delta G/nF = 2{,}6 \cdot 10^5/2 \cdot 96500 = 1{,}35 \text{ V}$$

Die Mol-Volumina v von Zink und Quecksilberoxyd betragen:

$$v_{Zn} = M_{Zn}/d_{Zn} = 9{,}15 \text{ cm}^3$$

$$v_{HgO} = M_{HgO}/d_{HgO} = 19{,}4 \text{ cm}^3$$

(M = Molekulargewicht, d = Dichte)

Die theoretische Energiedichte, das heisst die in den aktiven Materialien Zn und HgO aufgespeicherte chemische, freie Energie, welche in elektrische Energie umgesetzt werden kann, beträgt also pro Volumeneinheit

$$\Delta G/\sum v_i = 9{,}1 \cdot 10^3 \text{ J/cm}^3 \text{ oder } 2{,}53 \text{ Wh/cm}^3$$

Für eine fertige Zelle ist natürlich die Energiedichte wesentlich kleiner, da ausser den aktiven Massen das Batteriegehäuse, der Dichtungsring, die Separatoren, der Elektrolyt und Beimischungen zu den Elektrodenmassen, welche die Leitfähigkeit oder die Stabilität erhöhen, noch hinzukommen. Man erreicht heute für fertige Zellen effektive Energiedichten bis zu 0,6 Wh/cm³. Dies sind etwa 25 % des theoretischen Wertes, welcher sich auf die aktiven Massen allein bezieht.

5. Vergleich mit neuen Zellen höchster Energiedichte

Wie steht es mit Systemen, welche eine höhere Energiedichte aufweisen als die Quecksilberbatterie? Welches ist die mit galvanischen Zellen erreichbare Höchstgrenze für die Energiedichte?

Es lässt sich theoretisch, auf Grund der Valenzelektronendichte in Elementen und Verbindungen und auf Grund der freien Bildungsenergie der Strukturen zeigen, dass eine bestimmte obere Grenze in bezug auf die Energiedichte nicht überschritten werden kann. Diese theoretische Grenze liegt bei etwa 10 Wh/cm³. Einige Systeme mit extrem hoher theoretischer Energiedichte sind in Tabelle I zusammengestellt. Die angeführten Oxydelektroden, welche pro Volumeneinheit eine

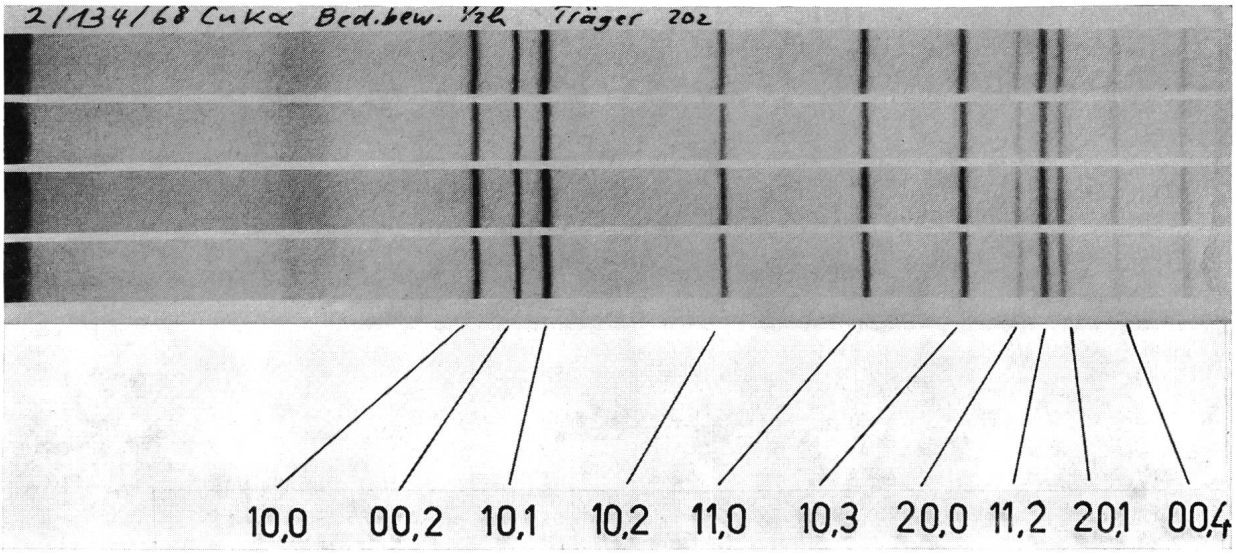


Fig. 3
Guinier Röntgendiagramme einer entladenen Zn-Elektrode, CuK-d-Strahlung
Sowohl bei schneller (100 mA/g) Entladung als auch bei langsamer (10 mA/g) Entladung liegt als Endprodukt einzig ein gut-kristallisiertes ZnO vor. Die Halbwertsbreiten des 100 Reflexes deuten auf Kristallitgrössen von 800 bis über 300 Å

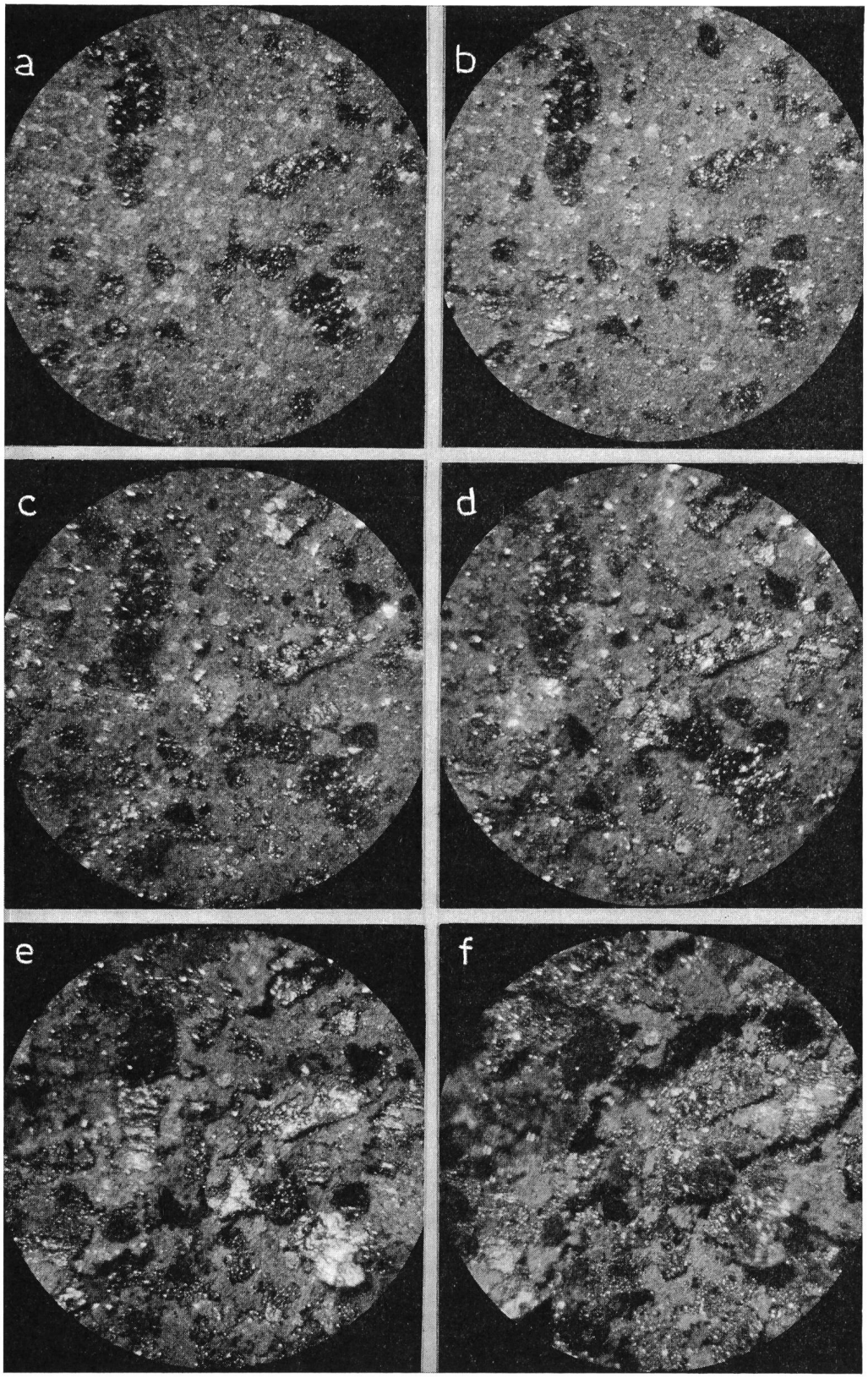


Fig. 4
Quecksilberoxydelektrode bei Entladung mit 7 mA/g in 40 % KOH
Insitu Aufnahmen mit transparenter Plexiglaszelle
Vergrösserung 45 ×
a nach 0 h, *b* nach 1 h, *c* nach 3 h, *d* nach 8 h, *e* nach 15 h, *f* nach 31 h Entladung
Aus der Art und Weise wie die Quecksilbertröpfchen an den schwarzen Graphitteilchen und auf den weissen Silberteilchen, welche den Leitfähigkeitszusatz bilden, entstehen und wie sich das Quecksilberoxyd auflöst, kann geschlossen werden, dass die Reaktion über die Lösungsphase erfolgt

maximale Kapazität abgeben, entladen sich meist 2stufig; bei einer höheren Spannung bis zu den intermediären Verbindungen (Ag_2O, Cu_2O) und auf einem tieferen Spannungsplateau dann bis zum Metall (Ag, Cu). In der praktischen Anwendung ist eine Entladecharakteristik mit 2 Spannungsplateaux im allgemeinen jedoch unerwünscht. In Tabelle I wurde deshalb für die theoretisch brauchbare Spannung nur das untere Spannungsplateau angeführt und die Energiedichte auf dieser Basis berechnet.

Zur Zeit scheint es allerdings unmöglich, auch diese unteren Spannungen in Praxis zu realisieren, da keine Elektrolyte bekannt sind, welche die theoretischen Potentiale der angegebenen negativen Elektroden tatsächlich erreichen lassen.

Galvanische Elemente höchster Energiedichte, welche sich heute praktisch verwirklichen lassen, sind in Tabelle II zusammengestellt. Es muss hierzu vermerkt werden, dass manche dieser Systeme in verschiedener Hinsicht noch unzulängliche Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise zu grosse Löslichkeit der Elektrodenmaterialien (und dadurch zu geringe Haltbarkeit), absinkende Spannungslage während der Entladung oder zu hoher Innenwiderstand.

Die Quecksilberbatterie zeichnet sich nicht nur durch ihre hohe Energiedichte, sondern auch durch ihre Vorzüge hinsichtlich der erwähnten Eigenschaften aus, wie im weiteren noch eingehender beschrieben werden soll.

6. Neueste Fortschritte in der Technologie der Quecksilberbatterie

Für Kleinstelemente in der sog. Knopf-Form kommt der Konstruktion des Gehäuses und des Deckels, wegen der davon abhängenden Dichtheit, besondere Bedeutung zu. Zur Erzielung geeigneter innerer und äusserer Kontaktflächen und eines zuverlässigen Verschlusses wurde bisher meist eine Konstruktion mit 2 Deckeln verwendet. Eine neuere Bauweise benützt einen einzigen, bimetallischen, laminierten Deckel. Da ein

Theoretische Energiedichte einiger der energiereichsten elektrochemischen Systeme

Tabelle I

Positive Elektrode	Negative Elektrode	Theoretisch benutzbare Spannung V	Theoretische Energiedichte Wh/cm³
PtO	Be	2,77	7,80
AgO	Be	2,96	7,40
CuO	Be	2,26	7,05
AgO	Al	2,69	6,20
AgO	B	2,13	5,80
AgO	Ti	2,03	5,00

solcher einfacher Deckel weniger Platz beansprucht, ist es gelungen, bei gleichbleibenden äussern Dimensionen das Innenvolumen und damit die Kapazität zu vergrössern.

Ein modernes Knopfelement mit bimetallischem, laminiertem Deckel ist in Fig. 5 dargestellt. Wichtig ist hierbei die

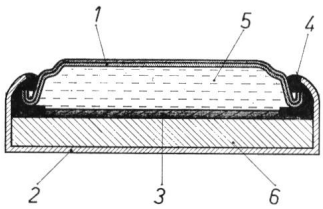


Fig. 5
Schnitt durch ein Quecksilberoxyd-Knopfelement mit bimetallischem, laminiertem Deckel
1 Bimetalldeckel; *2* Becher aus vernickeltem Stahl oder Inconel-Legierung; *3* Mehrschicht-Separatorensystem; *4* Dichtungsring; *5* negative Elektrode aus amalgamiertem Zinkpulver; *6* positive Elektrode mit Leitungsfähigkeitszusatz

richtige Wahl der mechanischen (elastischen bzw. plastischen) Eigenschaften von Gehäuse, Deckel und Dichtungsring. Neuartige, mehrschichtige Separatoren garantieren die Verhinderung von Kurzschlüssen zwischen den Elektroden durch migrierende Quecksilbertröpfchen oder Zinkdendrite. Leitfähigkeitssteigernde Zusätze zur positiven Elektrode (Graphite, MnO_2, Ag) und kontrollierte Porosität haben zu einer optimalen Massenausnützung geführt. Die Verwendung von ultrareinem, amalgamiertem Zinkpulver kontrollierter Korngrösse und genaueste Dosierung der Elektrolytmenge liessen die Zuverlässigkeit dieser Elemente auf ein hohes Niveau ansteigen.

Energiedichte der heute realisierbaren elektrochemischen Energiequellen

Tabelle II

Positive Elektrode	Negative Elektrode	Elektrolyt	Benutzbare Spannung V	Energiedichte theoretisch Wh/cm³	Energiedichte praktisch Wh/cm³
AgO	Zn	KOH-H_2O	1,59	3,3	—
S	Mg	organisches Lösungsmittel	1,81	3,3	—
S	Li	organisches Lösungsmittel	2,52	3,2	—
HgO	Zn	KOH-H_2O	1,35	2,5	0,6
Ag_2O	Zn	KOH-H_2O	1,59	2,0	0,45
I_2	Li	Festelektrolyt	2,78	1,9	—
CuS	Li	organisches Lösungsmittel	1,6	1,8	0,30
CuO(1e⁻)	Zn	KOH-H_2O	1,17	1,8	0,28
m-DNB[1])	Mg	$Mg(ClO_4)_2$-H_2O	1,10	1,8	0,20
S	Na	Festelektrolyt	1,88	1,6	—
MnO_2(1e⁻)	Zn	KOH-H_2O	1,20	1,5	0,22
CuI	Li	Festelektrolyt	2,05	1,2	—
I	Ag	Festelektrolyt	0,69	0,5	0,06

[1]) meta — Dinitro — Benzol (organischer Depolarisator)

Verbesserungen einer Uhrenbatterie (Durchmesser 11,5 mm, Höhe 3,5 mm) im Verlauf der letzten 3–4 Jahre

Tabelle III

Charakteristik	Frühere Zellen	Neue Zellen mit Laminatdeckel
Kapazität (mAh)	80...100	140
Innerer Widerstand[1]) (Ω)		
+ 20 °C	15...60	5...10
— 20 °C	200...2000	25...30
Restmagnetismus[2]) (Oe)	10...30	0,1...0,3
Fehlerrate[3]) (Salzbildung am Dichtungsring)	$\approx 10^{-1}$	$\approx 10^{-2}$

[1]) Gemessen mit Keithley-Milliohmmeter
[2]) Restfeld mit Hall-Effekt-Sonde, gemessen nach Einwirkung von 1000 Oe während 10 s
[3]) Prozentuale Ausfälle pro 1000 Gebrauchsstunden (Zuverlässigkeits-Intervall 80 %)

Die Fortschritte, welche in den letzten 3–4 Jahren auf dem Gebiete der Quecksilberbatterien erzielt werden konnten, sind aus den Angaben einer Uhrenbatterie aus Tabelle III ersichtlich.

Die Entladespannung und der innere Widerstand dieser Uhrenbatterie sind als Funktion der Entladedauer in Fig. 6 dargestellt. Hervorzuheben ist die Konstanz der Werte bis zum völligen Verbrauch der Kapazität. Fig. 7 illustriert die geringe Selbstentladung.

Die Dimensionen der gebräuchlichsten Quecksilberbatterien sind international genormt. Die Dimensionen der kleinsten Quecksilberbatterien zeigt Fig. 8. Auch diese Typen werden mit laminiertem Bimetalldeckel und entsprechend erhöhter Kapazität ausgeführt. Die Stabilität der Spannungslage bei Stromentnahme kommt durch Fig. 9 zum Ausdruck, welche Entladekurven in halb-logarithmischer Form für eine Rufempfängerzelle darstellt.

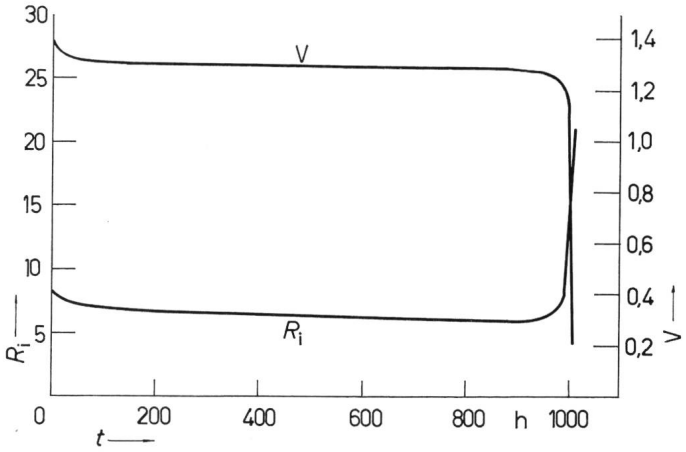


Fig. 6
Entladungskurve einer Uhrenbatterie (Durchmesser 11,5 mm, Höhe 3,5 mm) und Verlauf des innern Widerstandes R_i in Abhängigkeit vom Entladezustand, bei Entladung über 9300 Ω
R_i innerer Widerstand; *t* Entladezeit; *V* Entladespannung

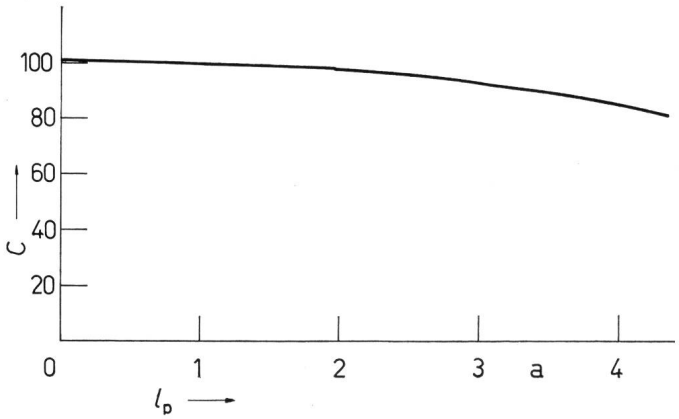


Fig. 7
Kapazitätsverlust einer Uhrenbatterie (Durchmesser 11,4 mm, Höhe 3,5 mm) durch Selbstentladung bei 20 °C
C Kapazität (%); l_D Dauer der Lagerung

Für Anwendungen bei sehr tiefen Temperaturen stehen besondere Typen mit Spezialelektrolyt zur Verfügung (Fig. 10).

Die wichtigste medizinische Anwendung der Quecksilberbatterien ist der Herz-Schrittmacher (Pace-maker) (Fig. 11). Da die mittlere Stromentnahme im pace-maker nur etwa 40 µA beträgt, darf bei einer Zellenkapazität von 1000 mAh mit einer Entladedauer von 25000 h (3 Jahre) gerechnet werden. Die Quecksilberbatterien für Herz-Schrittmacher werden schärfsten Qualitäts- und Zuverlässigkeitsprüfungen unterworfen. Die Fig. 11 lässt den speziell hohen Kragen des Dichtungsringes erkennen, welcher in dieser Art ausgebildet ist, um winzige Kriechströme in den adsorbierten Feuchtigkeitsfilmen zu unterdrücken.

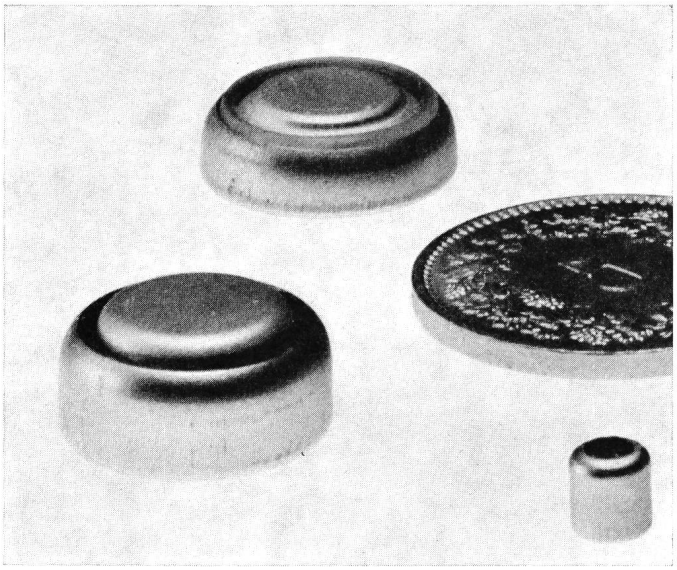


Fig. 8
Die kleinsten, bis heute hergestellten Quecksilberbatterien
Dimensionen des Elementes unten rechts: Durchmesser 3,2 mm, Höhe 3,2 mm

Die positive und die negative Elektrode sind nicht, wie in bisherigen Pace-maker-Batterien, zylindrisch ineinander angeordnet, sondern planparallel einander gegenüberliegend. Dies gestattet eine absolut sichere, einwandfreie Trennung der Elektroden durch das Separatorensystem.

Anderseits gestatten Quecksilberzellen mit zylindrischer Elektrodenanordnung relativ hohe Entladeströme, besonders bei pulsweiser Stromentnahme. Zellen dieser Art

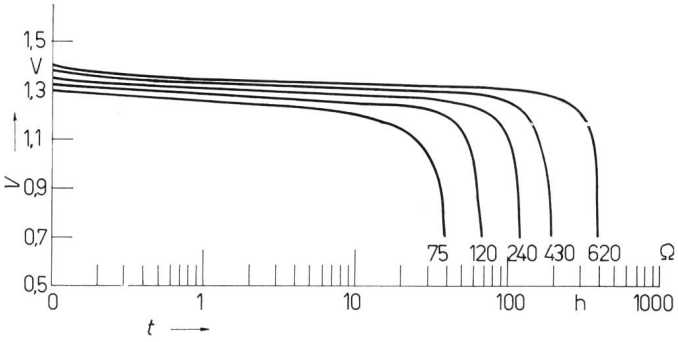


Fig. 9
Entladungskurven eines Elementes für Rufempfänger bei verschiedenen Entladewiderständen
Durchmesser 17,4 mm, Höhe 7,4 mm
V Spannung; t Entladungsdauer

finden mannigfache Anwendung in Personensuchanlagen, Messinstrumenten, Filmkameras, Funkgeräten usw.

Im Vergleich zur normalen MnO_2-Zn-Zelle mit $NH_4Cl - ZnCl_2$ Elektrolyt und im Vergleich mit dem alkalischen

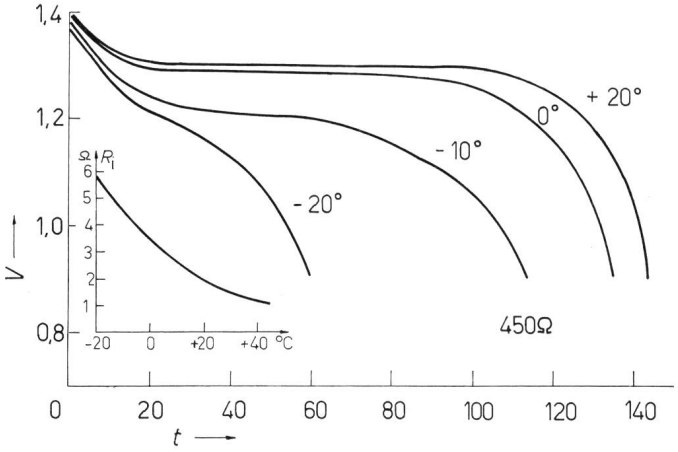


Fig. 10
Entladecharakteristik einer Zelle mit Spezialelektrolyt für tiefe Temperaturen und Abhängigkeit des inneren Widerstandes R_i von der Temperatur
Durchmesser 15,5 mm, Höhe 5,9 mm
V Spannung; t Entladungsdauer

MnO_2-Zn-Element bietet die zylindrische Quecksilberoxyd-Zinkbatterie eine grössere Kapazität und eine flachere Entladekurve. Vergleichende Entladekurven bei kontinuierlicher Belastung von 25 Ω sind für Zellen gleicher Dimension (Durchmesser 14 mm, Länge 50 mm, CEI-Bezeichnung R 6) in Fig. 12

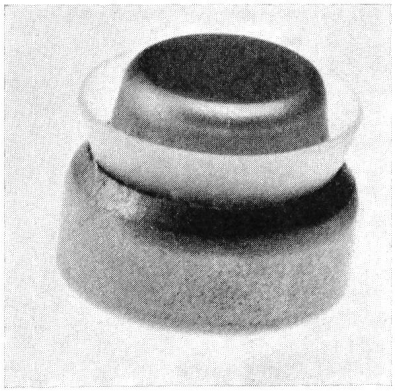


Fig. 11
Herz-Schrittmacher-Batterie mit hohem Dichtungsring
Durchmesser 15,7 mm, Höhe 16,4 mm, Kapazität 1000 mAh

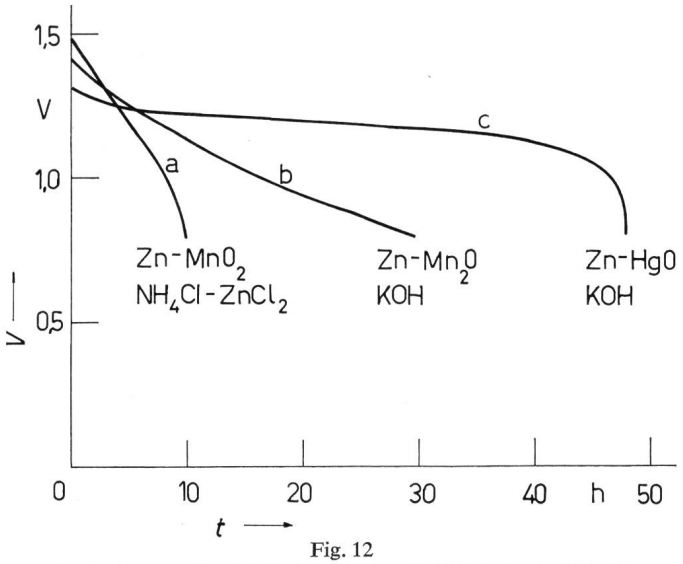


Fig. 12
Entladekurven für verschiedene Zellen der Dimensionen CEI R6
Durchmesser 14 mm, Länge 50 mm

a Normales MnO_2-Zn Element mit NH_4 Cl - Zn Cl_2 Elektrolyt
b alkalische MnO_2 - Zn-Zelle
c HgO-Zn-Zelle
V Spannung; *t* Entladezeit

zusammengestellt. Die Kapazitäten dieser 3 Systeme stehen bei diesen Entladebedingungen etwa im Verhältnis 500/1300/2400 mAh.

Da Quecksilber ein relativ teurer und rarer Rohstoff ist, und zudem potentiell zur Umweltverschmutzung in gefährlichem Masse beitragen kann, sollten Quecksilberbatterien vom Verbraucher nicht weggeworfen, sondern dem Hersteller zur Aufbereitung wieder zugestellt werden.

7. Zusammenfassung

Die Quecksilberbatterien haben in den letzten Jahren eine wesentliche Weiterentwicklung erfahren. Die erzielten Verbesserungen beziehen sich auf Kapazität, Dichtheit, Lagerfähigkeit, Innenwiderstand und Antimagnetismus. Trotz intensiver Forschungsarbeiten über andere, neue elektrochemische Systeme höchster volumetrischer Energiedichte, namentlich unter Verwendung von organischen Elektrolyten oder Festelektrolyten, zeichnet sich gegenwärtig noch kein neuartiges galvanisches Element ab, welches die Quecksilberbatterien in naher Zukunft ersetzen könnte.

Literatur

[1a] *K. Huber:* Anodic formation of coatings on magnesium, zinc and cadmium. J. Electrochemical Society 100(1953)8, p. 376...382.

[1b] *T. P. Dirkse:* Electrolytic oxidation of zinc in alkaline solutions. J. Electrochemical Society 102(1955)9, p. 497...501.

[2] *T. P. Dirkse, C. Postmus* and *R. Vandenbosch:* A study of alkaline solutions of zinc oxide. J. American Chemical Society 76(1954)23, p. 6022...6024.

[3] *I. Sanghi* and *M. Fleischmann:* Some potentiostatic studies on zinc. Electrochimica Acta 1(1959)-, p. 161...176.

[4] *R. Giovanoli, H. R. Oswald* et *W. Feitknecht:* Etude des hydroxydes de zinc cristallins instables par microscopie et microdiffraction électroniques et par diffraction des rayons X. J. Microscopie 4(1965)6, p. 711...724.

[5] *P. Schindler, H. Althaus* und *W. Feitknecht:* Löslichkeitsprobleme von Metalloxiden und -hydroxiden. 0. Mitteilung: Löslichkeitsprodukte und freie Bildungsenthalpien von Zinkoxid, amorphem Zinkhydroixd, β_1-, β_2-, γ-, α-, und ε-Zinkhydroxid. Helvetica Chimica Acta 47(1964)4, S. 982...991.

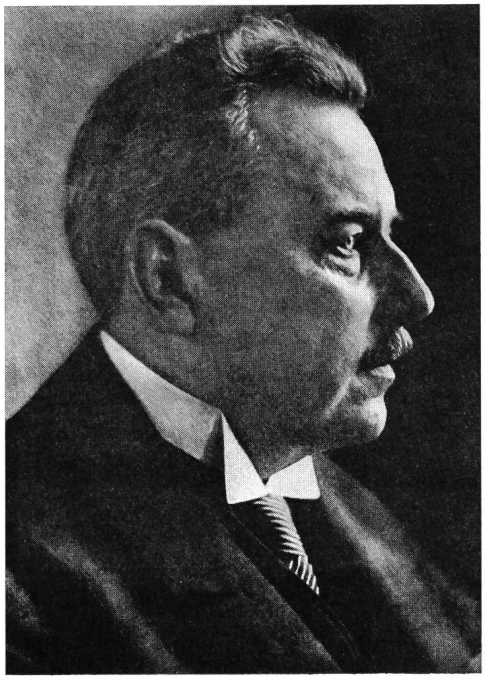
[6] *E. A. Mendzheritskii* and *V. S. Bagotskii:* Cathodic reduction of a mercuric oxide electrode. Soviet Electrochemistry (Translation of Elektrokhimiya) 2(1966)11, p. 1198...1203.

[7] *A. B. Garrett* and *A. E. Hirschler:* The solubilities of red and yellow mercurid oxides in water, in alkali and in alkaline salt solution. The acid and basic dissociation constants of mercuric hydroxide. J. American Chemical Society 60(1938)2, p. 299...306.

Adresse des Autors:
Dr. *P. Ruetschi,* Direktor der Leclanché S. A., 48, av. de Grandson, 1401 Yverdon.

GEORG KLINGENBERG

1870 – 1925



Deutsches Museum, München

Als Sohn eines Architekten am 28. November 1870 in Hamburg geboren, studierte und promovierte Klingenberg an der Technischen Hochschule zu Berlin und wurde dort Assistent von Professor *Slaby*. 1896 habilitierte er sich als Privatdozent und gab bis 1901 Vorlesungen über die Projektierung elektrischer Anlagen.

Seine Studien über ein billiges Volksauto interessierte die AEG und es kam zur Gründung der «Neuen Automobil Gesellschaft». 1902 berief *Emil Rathenau* den jungen Klingenberg in den AEG-Vorstand und übertrug ihm den Kraftwerkbau. In dieser Stellung war er für den Bau von mehr als 70 Kraftwerken verantwortlich. Unter seiner Leitung entstanden auch die beiden Grosskraftwerke Golpa-Zschornewitz (1915) und das Kraftwerk Rummelsburg bei Berlin, dessen Vollendung er aber nicht mehr erlebte. Ihm zu Ehren erhielt es dann den Namen Klingenberg.

Klingenberg trat für ein enges Zusammenwirken von Wissenschaft und Technik ein, was damals noch nicht Allgemeingut war. Wie sehr sein Urteil geschätzt wurde, spiegelt sich darin, dass er eine Zeitlang Vorsitzender des VDE und nachher des VDI war. Er hatte massgebenden Einfluss bei der Entwicklung grosser Dampfturbinen und Turbogeneratoren. Ein besonderes Verdienst ist, dass er der Kohlenstaubfeuerung zum Durchbruch verhalf und damit der Automatisierung von Dampfkraftwerken neue Impulse gab. Schon 1908 plante er die Zusammenfassung der Elektrizitätsversorgungen grosser Gebiete zu Verbundbetrieben.

In seinem Buch «Bau grosser Kraftwerke» hat er seine Erfahrungen niedergelegt. Am 7. Dezember 1925 raffte ihn eine Lungenentzündung aus voller Tätigkeit dahin. *H. Wüger*