

## Neuerungen auf dem Gebiete der galvanischen Elemente und Trockenbatterien.

Von Dr. E. LIEDEL, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 26. Januar 1929.)

Die Fortschritte der Batterie- und Elementefabrikation in den letzten Jahren drücken sich nicht in epochemachenden Einzelerfindungen und auffälligen Neuerungen aus. Sie sind schwer zu fassen, und sie sind doch da, unzweifelhaft. Und in beträchtlichem Maße. Denn noch vor 5—6 Jahren hatte die Durchschnittsbatterie eine Brenndauer von kaum 3 Stunden bei ununterbrochener Entladung und hielt sich auf Lager vielleicht 8 Wochen. Der Batteriekauf war eine Art Lotteriespiel. Einmal hatte man einen Treffer gezogen, und zwei-, dreimal hatte man daneben gegriffen. Und der Batteriefabrikant mußte gewärtig sein, Sendungen von Tausenden von Batterien plötzlich als unbrauchbar zurückzubekommen, ohne daß er in den meisten Fällen sich selbst hätte Rechenschaft geben können, wo der Schaden lag, und warum seine Batterien versagt hatten.

Heute brennt eine gute Durchschnittsbatterie, über 15 Ohm ununterbrochen entladen, 4—4½ Stunden, besitzt ausgezeichnete Erholung, d. h. sie gewinnt wieder Spannung, wenn man ihr einige Zeit Ruhe gönnt, und brennt dann nochmals wiederholt 1 bis ½ Stunden, so daß sie insgesamt auf etwa 8 Brennstunden kommt. Ihre Lagerfähigkeit ist beträchtlich gestiegen. 3—4 Monate kann der Fabrikant unbedenklich garantieren, vielfach trifft man sogar Batterien, die nach 8—10 Monaten noch intakt sind, ganz abgesehen von den salmiak- oder säurefreien Batterien, bei denen diese hohe Lagerfähigkeit Regel ist. War es vor wenigen Jahren noch fast ein Glücksfall, wenn man eine gute Batterie erhielt, so ist es heute eine Ausnahme, wenn einmal das Erzeugnis einer guten Fabrik versagt. Das ist gewiß ein Fortschritt.

Allerdings ist man in der Elementefabrikation, also in der Fabrikation der großen nassen und trockenen einzelligen galvanischen Elemente, derart wie sie für Hausklingeln, elektrische Uhren, Telephon und Telegraphen gebraucht werden, in dem hier zu behandelnden Zeitraum wohl kaum vorwärtsgekommen. Es lag kein Bedürfnis nach Verbesserungen oder Leistungssteigerung vor, da die Güte dieser Elemente allen Anforderungen entspricht. Kapazität, Stromlieferung und Lebensdauer sind erstaunlich und für die Zwecke, zu denen Elemente benützt werden, mehr als ausreichend. Die Elementefabrikation ist, abgesehen von einigen Spezialfabriken, für die meisten Batteriefabrikanten eine Art Nebenbetrieb, für den man niedrigerprozentigen Braunstein, billigeren Graphit, irgendwie verunglückte Puppen aus der Hauptfabrikation verarbeitet. Und doch ist die Qualität der Elemente allgemein recht erfreulich.

Um so intensiver war dafür die Arbeit auf dem eigentlichen Gebiet der Batteriefabrikation, wo es galt, immer bessere Leistung mit immer größerer Haltbarkeit in einem kleinen diffizilen Instrument zu vereinen. Und der Erfolg dieser Arbeit ist recht groß.

Fragt man nach den Einzelmomenten, die diese Entwicklung gezeitigt haben, so kann man etwa folgendes herausheben:

1. Die lange Jahre fast nur empirische Arbeit nach mehr oder weniger guten, oft zufällig gefundenen und dann starr beibehaltenen Rezepten hat durch wissenschaftliche Forschung eine Umformung erfahren.

2. Die immer schärfere Konkurrenz zwang den Fabrikanten, immer bessere Batterien zu schaffen. Insbesondere dürfte das Emporkommen der sogenannten „säurefreien“, d. h. salmiakfreien Batterie und der Kampf der Salmiakbatterie gegen den neuen Typ eine allgemeine Leistungssteigerung mit sich gebracht haben.

3. Die Rohstofflieferanten, für die früher die Lieferung ihrer Materialien an Batteriefabriken eine Nebensache war, haben sich immer mehr auf die Spezialwünsche der Batteriefabrikation eingestellt.

4. Ein neuer Fabrikationszweig, der rasch emporkam und ganz außerordentliche Anforderungen stellte, ist entstanden: die Anodenbatterie. Die Erkenntnisse und Erfahrungen, die hier gewonnen wurden, haben rückwärts befruchtend auf die gesamte Batteriefabrikation gewirkt.

5. Die Mechanisierung der Fabrikation ist fortgeschritten.

Der zuerst angeführte Gedanke läßt sich zusammenfassen in den Satz: „An Stelle des Meisters ist seit etwa einem Jahrzehnt mehr und mehr der Chemiker und Techniker getreten. Es gibt selbstverständlich auch heute noch in der Batteriefabrikation viele Betriebe, die von Eigentümern oder Meistern nach alter Art geleitet werden und sehr gute Fabrikate herstellen, aber auch diese Betriebe haben aus den neueren Bestrebungen Nutzen gezogen, teils durch direkten Kontakt mit modernen Betrieben, teils durch deren Veröffentlichungen, insbesondere aber durch die von der neuen Richtung erzwungene Verbesserung der allgemein erhältlichen Rohmaterialien und deren Angleichung an die Bedürfnisse der Batteriefabrikation. Zwar kommen die wissenschaftlichen Arbeiten erst allmählich zur Wirkung, denn in der Batteriefabrikation können neue Gedanken und Änderungen nicht von einer Woche zur anderen auf ihre Brauchbarkeit geprüft werden, sondern in den meisten Fällen erst im Laufe einer ganzen Saison, oft auch dann noch nicht einmal sicher, zu einem positiven oder negativen Resultat führen. Wichtige neue Erkenntnisse und Verbesserungen werden von den Fabriken selbstverständlich nicht veröffentlicht. Trotzdem ist die Zahl und die Güte der Berichte von Fachleuten, die in der Fabrikation selbst arbeiten, in den letzten Jahren erheblich gestiegen. Einzelheiten aus diesen vielfach recht wertvollen Veröffentlichungen hier anzuführen, würde über den Rahmen der vorliegenden Zusammenfassung hinausgehen, es soll nur auf einige Abhandlungen hingewiesen werden, die im Original ja leicht einzusehen sind (1, 2, 3, 4, 5, 6).

Eine längere Abhandlung von A. Wagner, Charlottenburg: „Chemische Industrie und Fabrikation galvanischer Elemente“, gibt eine Reihe von Anregungen (7). Ferner: W. Kohen, „Über Anforderungen an die Baustoffe von Trockenelementen“ (8, 9, 10).

Der praktische Wert der zahlreichen neuen Patente erscheint zunächst zweifelhaft, doch seien einige Gedanken angeführt, da sie vielleicht zu einem brauchbaren Resultat noch einmal führen können: Vielfach sucht man den Braunstein ganz oder teilweise durch andere Depolarisatoren zu ersetzen (1). \*Vorgeschlagen werden

Kohle, die mit Ozon (?) gesättigt ist (11), Kohle bzw. Koks, der durch den Luftsauerstoff ständig wieder aktiviert wird (12), Graphitsäure oder „oxydierte Kohle“ (13, 14), Bleisuperoxyd und reines Zink in verdünnter Schwefelsäure (eine Zusammenstellung, die man wohl mit zwei Fragezeichen versehen muß) (15). Weiter sollen erwähnt sein Versuche, die Kohlelektrode nach Verbrauch zu regenerieren: So soll auf Kohle oder Koks durch chemische Mittel (Permanganat) eine Art Kunstbraunstein niedergeschlagen werden, der sich nach Verbrauch in gleicher Weise oder durch elektrischen Strom regenerieren läßt (16).

Dagegen scheint man der Wiedergewinnung des Materials in den verbrauchten Batterien noch recht wenig Aufmerksamkeit geschenkt zu haben. Solange nur Taschenlampenbatterien fabriziert und verbraucht wurden, mochte es ja schwer sein, die verbrauchte Ware wieder zu sammeln, aber heute, bei dem enormen Verbrauch an Anodenbatterien, die große Mengen Material enthalten, könnte dieser Umstand nicht mehr so sehr ins Gewicht fallen. Einige ältere Patente sind zwar vorhanden (17), doch ist fraglich, ob sie technisch zurzeit verwertet werden.

Ein weiterer Faktor, der sehr viel dazu beigetragen hat, die Qualität der Trockenbatterien zu erhöhen, war die von Jahr zu Jahr schärfer werdende Konkurrenz der Batteriefabriken untereinander und insbesondere der Kampf der alten Salmiakbatterie mit der aufkommenden säure- oder salmiakfreien Batterie. Noch 1927 schrieb A. Wagner in seiner Abhandlung: „Chemische Industrie und Fabrikation galvanischer Elemente“ (7), eine einzige Fabrik in Hamburg stelle säurefreie Batterien her, in Berlin sei eine Neugründung erfolgt, und eine dritte Fabrik solle Lizenz erhalten haben. Vielleicht war das im Jahre 1927 etwas zu wenig gesagt, denn im Verlauf der letzten Jahre ist die Fabrikation der säurefreien Batterien, die anfangs mit sehr großen Schwierigkeiten zu kämpfen hatte, zu einem Machtfaktor innerhalb der Batteriefabrikation herangewachsen. Daß dem so ist und daß man von der neuen säurefreien Batterie eine Zeitlang schwere Schädigung der alten Salmiakbatterie, wenn nicht noch Schlimmeres erwartet hatte, beweist der Kampf gegen die maßgebenden Patente und deren Benutzung durch eine einzelne Gruppe, der von einer namhaften Firma bis vor das Reichsgericht getragen und dort im letztverflassenen Jahr entschieden wurde. Sicher hätte eine Reihe von Fabriken bei anderer Entscheidung des Reichsgerichts die Herstellung der säurefreien Batterie aufgenommen.

Für die säurefreie Batterie sind die Deutschen Reichspatente 51 624, 360 660 und 443 934 grundlegend, die an Stelle des bisher üblichen Salmiak elektrolyten eine hochprozentige Lösung von Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid oder eine Mischung beider, eventuell unter Zusatz von etwas Manganchlorür (natürlich auch von Sublimat), vorgeschlagen. Man hat dem Ammonchlorid bis in die jüngste Zeit (vgl. jedoch die Ausführungen von D r o t s c h m a n n (1) mit denen meine eigenen Untersuchungen übereinstimmen) vorgeworfen, daß es auch im nicht stromliefernden Element den Zinkbecher stark angreife. Unzweifelhaft richtig ist jedoch, daß das bei der Entladung entstehende Ammoniak aus dem Chlorzink des Elektrolyten schleimiges Zinkhydroxyd ausfällt. Erst überschüssiges Ammoniak löst das Hydroxyd wieder, bildet aber damit Doppelsalze, die, insbesondere an der Puppenoberfläche, auskristallisieren und zusammen mit dem Hydroxyd Oberfläche und Poren der Puppe verkrusten, den Zutritt des Elektrolyten zu den noch aktiven inneren

Schichten der Puppenmasse hindern und den inneren Widerstand erhöhen. Weiter ist dem Salmiak vorzuwerfen, daß er etwa im Braunstein enthaltenes metallisches Eisen — aus den Aufbereitungsmaschinen — auch zweiwertige Eisensalze, die als Verunreinigung in den übrigen verwendeten Materialien enthalten waren, löst und als Doppelsalze an den Zinkbecher transportiert. Schließlich erzeugt das aus dem Salmiak entstehende Ammoniak bei der Entladung in der Kohlelektrode stark alkalische Reaktion, die die Spannung drückt und auch noch in anderer Weise schädlich wirkt.

All diese Nachteile werden bei Verwendung von Magnesiumchlorid an Stelle von Salmiak vermieden. Daher besitzt die säurefreie Batterie der Salmiakbatterie gegenüber ohne Zweifel eine größere Lebensdauer. Diesem Vorteil stehen aber gewichtige Nachteile gegenüber. Die elektrische Leitfähigkeit des Magnesiumchlorids ist im Vergleich mit der des Salmiaks gering, und seine Wirkung — oder richtiger gesagt, die Wirkung seiner Basis auf den Naturbraunstein — langsam. Daher sinkt einerseits die Spannung der Batterie bei längerer ununterbrochener Entladung viel rascher als bei einer Salmiakbatterie, andererseits wird man für säurefreie Batterien nie reinen Naturbraunstein als Depolarisator verwenden können. Sogar ein Zusatz von 10% Kunstbraunstein, wie er in vielen Salmiakbatterien angewandt wird, ist zu gering. Etwa 30% Zusatz an Kunstbraunstein dürfte die untere Grenze sein. Damit aber werden die Selbstkosten empfindlich höher. Da man in der Batteriefabrikation mit Bruchteilen eines Pfennigs rechnen muß, bedeutet das immerhin eine Belastung.

Der Wiederanstieg der Spannung nach einer Dauerentladung der säurefreien Batterie erfolgt jedoch rascher als bei der Salmiakbatterie. Sichtbare Verkrustung der Puppe tritt nicht ein, daher erholt sich die säurefreie Batterie öfter und besser als die Salmiakbatterie. Verglich man bei ihrem ersten Zusammenstoß die Leistung beider Arten von Batterien, so war zu sagen: Die Leistung der säurefreien Batterie — einschließlich Erholungen — war geringer, ihre Lebensdauer größer als die der Salmiakbatterie. Damit war die weitere Arbeit vorgezeichnet: Größere Leistungsfähigkeit der säurefreien, größere Haltbarkeit der Salmiakbatterie.

Wollte man nach dem Wortlaut der obengenannten Patente säurefreie Batterien herstellen, so würde man hinsichtlich der Leistungen wenig erfreuliche Erfahrungen machen. Daß die heute im Handel erhältliche säurefreie Batterie der bekanntesten Herstellfirma über diese Entladeleistung beträchtlich hinausgeht, ist ein Zeichen dafür, daß seit der Abfassung der Patente Verbesserungen gefunden worden sind. Doch ist darüber kaum Sicheres bekanntgeworden. Faßbarer sind die Erfolge der Gegengruppe in der Erhöhung der Haltbarkeit der Salmiakbatterie. Darüber in einem späteren Abschnitt.

Das Umwickeln der Puppe mit einem Gaze- oder Papierblättchen und Woll- oder Ramiegarn war nie eine ideale Lösung der Aufgabe, die Kohlelektrode vor dem Abbröckeln zu schützen. Daher sucht man seit langem nach einer anderen Möglichkeit. Das allenfalls noch bei großen nassen Elementen mögliche Verfahren, der Preßmasse Mangannitrat zuzumischen und die fertige Puppe durch Erhitzen zu brikettieren, wobei das Nitrat in hartes Dioxyd übergeht, das die Masse verbindet, kommt für Normaltrockenbatterien nicht in Frage. Ein Zurückbleiben von Stickoxyden in den Poren der Puppe würde für den feinen Mechanismus der Trockenbatterie verhängnisvoll werden. Die gleiche Firma, die säurefreie Batterien herstellt, besitzt jedoch ein geschütztes Ver-

fahren, das ermöglicht, die Wicklung zu umgehen. So ist mit der säurefreien Batterie auch die „Puppe ohne Wicklung“ in den letzten Jahren allgemein bekanntgeworden. Es wäre im Interesse der Rationalisierung der Fabrikation, wenn auch andere Firmen mit ihren Arbeiten auf diesem Gebiet zu Erfolg kommen würden<sup>1)</sup>.

Zwangsläufig mit der Verwendung der ungewickelten Puppe war eine Änderung des Verfahrens verbunden, das man zum Verdicken des Elektrolyten nach dem Einsetzen der Kohlenelektrode anwandte. Im „Verkochverfahren“ erhitzt man das fertigzusammengestellte Element einige Minuten lang in einem Wasserbad von 60–80°, bis das dem Elektrolyten zugesetzte Weizenmehl verkleistert und der Elektrolyt unbeweglich geworden ist. Das Erhitzen ist bei Verwendung einer gelatineartigen Masse als Braunsteinbindemittel und Puppenüberzug, wie sie die ungewickelte Puppe zeigt, natürlich ausgeschlossen. Man ist gezwungen, das Mehl bei gewöhnlicher oder nur mäßig erhöhter Temperatur zu verkleistern, und erreicht dies durch Verwendung einer sehr hochkonzentrierten Salzlösung als Elektrolyten im sogenannten „Kaltverfahren“. Dieses Verfahren ist nicht auf die säurefreie Batterie beschränkt geblieben, sondern wird bisweilen auch bei der Salmiakbatterie angewandt. Über Vorteil und Nachteil kann man verschiedener Meinung sein. Die fertig zusammengesetzte Trockenbatteriezelle ist kein stabiles Gebilde, da ihre Einzelbestandteile gegeneinander nicht indifferent, sondern in langsamer chemischer Umsetzung begriffen sind. Erhöht man die Temperatur des Elements, so muß diese Umsetzung eine Beschleunigung erfahren, für die die allgemeine Regel gelten dürfte, daß eine Temperaturerhöhung um etwa 10° etwa Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorbringt. Daher sind manche Fabriken dazu übergegangen, die Elemente unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Kochbad in kaltem Wasser abzuschrecken. Das Kaltverfahren vermeidet diese Reaktionsbeschleunigung, ist also insofern vorzuziehen.

Andererseits aber werden hier nicht wie bei dem Verkochen die im Mehl vorhandenen Gärungserreger zerstört. Auch das im Elektrolyten vorhandene Sublimat scheint nicht sicher zu konservieren, was erklärlich ist, da sich sämtliches Quecksilber in kurzer Zeit an dem Zinkblech abscheidet. Daß die Gärungskräfte des Mehls beträchtlich sind, erhellt aus einer eigenartigen Erscheinung: Um die Zeit der Weizenblüte wird das Mehl unruhig. Batterien, die „treiben“, obwohl sie genau so hergestellt sind wie das ganze Jahr über, sind in diesen Wochen eine nicht seltene Erscheinung. Es kann sich um eine Art biologischen Zusammenhangs handeln wie beim einjährigen Wein, es besteht aber auch die Möglichkeit, daß während der Abkühlung des verkochten, offenen Elements Gärungserreger von außen Zutritt erhalten und, da durch die hohe Sommertemperatur das für Gärungsvorgänge besonders günstige Temperaturintervall von 35–40° länger als gewöhnlich erhalten bleibt, zu gesteigerter Wirkung kommen. In diesem Fall kann rasches Abkühlen der verkochten Batterie helfen.

Nach einer eben veröffentlichten Arbeit von D r o t s c h m a n n (2) beschleunigt das Verkochen die gewünschte Amalgamierung des Zinkbechers durch das Sublimat des Elektrolyten, die beim Kaltverfahren nur träge verläuft. Eine rasche Amalgamierung ist aber im Interesse der Erhaltung der glatten Oberfläche des Zinkbechers von Vorteil.

<sup>1)</sup> Arbeiten des Verfassers sollen später in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

Es ist eigentlich verwunderlich, daß man in der Batteriefabrikation einem so kompliziert zusammengesetzten und in so großen Mengen verwendeten Stoff wie dem Mehl so voll Vertrauen gegenübersteht. Wird man erst einmal daran gehen, das Mehl und das, was mit der Zeit daraus durch die ständige Berührung mit konzentrierten Salzlösungen, durch Gärung und durch den Stromvorgang entsteht, zu untersuchen, dann wird man vielleicht entdecken, daß manche Schädigungen, die man heute dem Salmiak zuschreibt, eine ganz andere Ursache haben. Erinnert sei daran, daß im Mehl reichlich Eiweißstoffe enthalten sind, ferner an die Abbauprodukte Alkohol und organische Säure. Organische Säuren sind aber, wie viele eigene Versuche zeigten, selbst in neutralisierter Form, Gift für den Zinkbecher. Etwas mehr Mißtrauen auch dem Mehl gegenüber wäre vielleicht am Platz.

Weitere Verbesserungen wurden erzielt durch Anwendung einwandfreier Rohmaterialien (7, 8).

Dem Gewicht und dem Verbrauch nach an erster Stelle steht der N a t u r b r a u n s t e i n. Die besseren deutschen Lager sind abgebaut. Lieferanten sind heute der Kaukasus, Java und, wie es scheint, in letzter Zeit auch Amerika (3). Ein wegen seiner guten Wirkung früher geschätzter Naturbraunstein, Pyrolusit, ist zwar noch vereinzelt im Handel zu haben. Ob es sich aber hier um die bekannte mineralogische Spielart des Braunsteins handelt oder ob nur der Name beibehalten wurde, kann hier nicht entschieden werden. Über den Wert der verschiedenen Braunsteinsorten gehen die Meinungen auseinander. Darüber später.

Zunächst sei festgestellt, daß die Aufbereitung des Naturproduktes in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht hat, sie erstrecken sich auf folgende Punkte: Reinigung von schädlichen Nebenbestandteilen und Gangart; dadurch Anreicherung des  $MnO_2$ -Gehaltes der Fertigware. Feinere Mahlung und gleichmäßigere Korngröße. Freihalten von Verunreinigungen, die durch den Aufbereitungsprozeß in den Braunstein gelangten.

Zu den ersten Punkten ist zu sagen, daß die Braunsteinlieferanten mit den modernsten Flotations- und Schwimmverfahren arbeiten. Ein im Braunstein auch bei sorgfältiger Reinigung immer noch vorhandener geringer Gehalt an Oxyden des dreiwertigen Eisens wirkt nicht schädlich. Von vielen Batteriefabrikanten wird peinlichst darauf gehalten, daß jeweils ein Maximalgehalt an Eisen von unter 1% garantiert wird. Dabei ist man sich aber meist nicht klar, daß diese Angabe ungenau ist, und daß ein Gehalt von 1% Eisen in vielen Fällen absolut unschädlich, in anderen aber verhängnisvoll sein kann. Es kommt darauf an, in welcher Form das Eisen im Braunstein vorhanden ist. Tritt es als natürliches Ferrioxyd in irgendeiner Modifikation auf, so kann es höchstens als Ballast nachteilig sein, aber dem Zink, auf das es hier ankommt, nicht spezifisch schädlich werden. Denn diese Formen des Eisens sind in Salmiak nicht löslich und werden durch den bei der Entladung entstehenden Wasserstoff nicht einmal im status nascendi bei gewöhnlicher Zimmertemperatur reduziert (zumal leicht angreifbarer Braunstein in Menge zur Verfügung steht).

Ganz anders verhält es sich mit metallischem Eisen, das aus den Mahl- und Aufbereitungsapparaten oder durch Unvorsichtigkeit in den Braunstein gelangen kann. Metallisches Eisen wird von Salmiak leicht gelöst und an den Zinkbecher transportiert, wo es sich abscheidet, Lokalelemente bildet und durch Zerfressen des Zinkbleches die ganze Batterie zerstört. Die deutsche Batteriefabrikation hat vor nicht allzu langer Zeit auf diese Weise ganz plötzlich einmal eine schwere wirtschaftliche

Schädigung erlitten. Darum sollte man in den Analysenangaben das Eisen nach seiner Wertigkeit trennen, wenn man nicht eine besondere Garantie verlangen kann, daß metallisches Eisen überhaupt nicht im Braunstein vorhanden ist. Die Braunsteinfabrikanten haben in den letzten Jahren daraus eine Lehre gezogen. In den Aufbereitungsvorgang ist eine Station eingeschoben worden, in der der Braunstein durch magnetisch gemachte Eisenplatten und -zylinder von etwa vorhandenem Eisenpulver oder -nägeln u. dgl. befreit wird. Und der Batteriefabrikant schützt sich dadurch, daß er jedes Faß Naturbraunstein vor der Verarbeitung mit einem Magneten auf Freiheit von metallischem Eisen prüft. Vorhandensein von löslichem Eisen verrät sich übrigens auch durch das Auftreten von gelbbraunen Flecken an den getrockneten, nicht gewickelten Puppen.

Durch die derzeitige sorgfältige Mahlung und Aufbereitung wird ein feinkörniges und gleichmäßiges Produkt erzielt. Die Ausnutzung des Braunsteins im galvanischen Element ist noch beklagenswert schlecht. Wie von verschiedener Seite (18) und auch durch viele eigene Versuche festgestellt wurde, kann  $\text{MnO}_2$  im Element überhaupt nur bis zu einem Manganit,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , abgebaut werden. Daß es sich nicht etwa von hier ab um ein langsames Abfließen der Reaktion handelt, zeigen wochenlang durchgeführte Kurzschlußversuche, die über die Form  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nicht hinausführten. Aber in der gewöhnlichen Trockenbatterie wird auch die nach obigem noch mögliche Sauerstoffausbeute bei weitem nicht erreicht. Verkrustung der Puppe und damit zusammenhängende enorme Erhöhung des inneren Widerstandes setzen der Leistung vorzeitig ein Ende. Weiterhin mögen folgende Vorgänge mitsprechen, die aber anscheinend noch kaum untersucht sind. Durch den allmählichen Abbau des Braunsteinkörnchens wird die anfangs sehr enge Berührung Braunstein-Graphit lockerer und der Entladevorgang erschwert. Außerdem wäre es auch möglich, daß das Braunsteinkörnchen nur oberflächlich verbraucht, in seinem Kern aber nicht angegriffen wird, da das Sekundärprodukt  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  unlöslich ist und an der Oberfläche haften bleibt. Hier hilft feinere Mahlung und gleichmäßige Korngröße des Braunsteins durch Ermöglichung besserer Verteilung in der Puppe und Schaffung größerer aktiver Oberfläche. Diesen Weg hat, wie gesagt, die Braunaufbereitung beschritten.

Der Prozentgehalt des Braunsteins an  $\text{MnO}_2$  ist in den letzten Jahren sehr hochgetrieben worden. Heute steht Braunstein von 91–92% den Batteriefabrikanten genügend und zu erschwinglichen Preisen zur Verfügung. Ein alter Praktiker hat dem Verfasser einmal allen Ernstes versichert, daß er bei Verwendung von nur Naturbraunstein im Element ohne Analyse des  $\text{MnO}_2$ -Gehaltes an der Spannung feststellen könne, ob der verwendete Braunstein 87–89 oder 91–92%ig sei. Auf diese Beobachtung sei ohne irgendwelche Stellungnahme lediglich aufmerksam gemacht.

Einiges über den Wert der Braunstsorten verschiedener Provenienz (Veröffentlichungen 3, 8, 10 und eigene Untersuchungen): Lange Zeit beherrschte der kaukasische Braunstein den Markt, dann kam, mit großen Erwartungen begrüßt, der Java-Braunstein. Plötzlich fiel dieser wieder in Mißkredit. Ungleichmäßige Lieferungen, große Unterschiede in der Wirkung sollen die Ursache gewesen sein. Heute steht wieder kaukasischer Braunstein fast allein in Gunst, trotzdem der Preis gleichprozentigen Java-Braunsteins beträchtlich günstiger liegt. -Verfasser hat viele Paralleluntersuchungen mit beiden Materialien angestellt und ist zu folgendem Resultat gekommen: Kaukasischer Braunstein — bekanntlich der härtere der beiden — läßt sich leichter pressen und gibt mühelos harte Puppen. Die Entladekurve der mit kaukasischem Braunstein her-

gestellten Batterie zeigt einen viel flacheren Anfangsverlauf, d. h. der Spannungsabfall bis etwa 2,7 bis 2,8 Volt (Arbeitsspannung bei Dauerentladung der dreizelligen Normal-Batterie über 15 Ohm) erfolgt langsamer, also günstiger. Die Spannung fällt aber dann gleichmäßig weiter.

Die in gleicher Weise zusammengesetzte Java-Braunsteinbatterie hat einen bedeutend rascheren Anfangsabfall der Spannungskurve, „fängt“ sich aber bei etwa 2,7 Volt und verläuft von jetzt ab bis kurz vor 1,8 Volt (Ende) sehr flach. Sie holt von 2,7–2,5 Volt (Nutzlichtgrenze) schon so viel auf, daß sie an Nutzlichtzeit die Batterie aus kaukasischem Braunstein überbietet. Anschließend zeigt sie einen langen „Schwanz“. Das läßt sich leicht erklären. Der Java-Braunstein ist weicher, poröser, die Puppen werden nicht so dicht. Deshalb ist die Anfangsentladung schlechter als die des kaukasischen Braunsteins. Dafür bleiben die Poren aber auch länger offen, die Durchlässigkeit der Puppe für Stromprodukte und Elektrolyt länger erhalten und die Zukrustung setzt später ein. So zeigt die Entladung ab 2,7 Volt ein erfreulicheres Bild. Man hat dem Java-Braunstein vorgeworfen, er gebe seinen Sauerstoff zu leicht ab, was man wohl aus dem raschen Abfall der offenen und Arbeitsspannung beim Lagern schloß. Jede Batterie verliert beim Lagern an Spannung und im allgemeinen um so schneller, je rascher die Kurve bei der Entladung über 15 Ohm im Anfang fällt. Die Erscheinung, daß Java-Batterien schlechter lagern, läßt sich also nach obigem auch erklären, ohne daß man annimmt, daß der Sauerstoff des Java-Braunsteins zu labil ist.

Die günstigste Verarbeitung ist für beide Sorten gemäß ihrer verschiedenen natürlichen Beschaffenheit verschieden. Java-Braunstein erfordert mehr Graphit als kaukasischer und beim Pressen mehr Anfeuchteflüssigkeit. Die besten Resultate scheinen mit Mischungen beider Sorten, etwa halb und halb oder ähnlich, zu erzielen zu sein.

Der Menge nach am zweitgrößten in der Batteriefabrikation ist der Verbrauch an Graphit. Noch 1927 wurde in einem zusammenfassenden Artikel über Elementefabrikation (7) der Wunsch ausgesprochen, die Graphitfabrikanten möchten sich mehr auf die Bedürfnisse der Batteriefabrikation einstellen. Insbesondere möchten sie der Reinigung des Graphits auf chemischem Weg mehr Aufmerksamkeit schenken. Beides ist geschehen. Auch der Graphitlieferant hat sich den Wünschen der Batteriefabrikation angepaßt. Gerade in diesem Lager ist die Konkurrenz plötzlich sehr scharf geworden, eine Tatsache, die im Hinblick auf Qualität wie auf Preis des Produktes für die Batterieherstellung sehr vorteilhaft war. Um die Jahreswende 1928/29 haben sich jedoch zwei der bekanntesten Lieferfirmen zusammengeschlossen. Im Interesse der Batteriefabrikation ist zu hoffen, daß dieser Zusammenschluß zu einem Austausch der Erfahrungen und damit zu weiteren Verbesserungen, aber nicht zu einer Monopolstellung führt.

Nicht jeder Graphit „paßt“ zu jedem Naturbraunstein (18). Worin diese Erscheinung beruht, ist auch in den letzten Jahren nicht sicher bekanntgeworden, doch stammen die heutigen Naturbraunsteine im Grunde alle aus einer großen Verteilungszentrale, und die für die Batteriefabrikation speziell aufbereiteten Graphite sind darauf abgestimmt, so daß unliebsame Überraschungen wohl ausgeschlossen sind.

Graphit wird nach Prozenten Kohlenstoff und Feinheit gehandelt. Die Prozentzahlen sind sehr hochgetrieben worden, und doch ist allgemein bekannt, daß der Kohlenstoffgehalt allein für die Güte und Brauchbarkeit der Ware nicht von ausschlaggebender Bedeutung ist,

denn Kunstgraphit, der den höchsten Kohlenstoffgehalt und die beste Leitfähigkeit unter allen Sorten aufweist, ergibt noch lange nicht die beste Leistung. Am beliebtesten war früher Ceylon-Graphit. In den letzten Jahren haben sich erfreulicherweise die deutschen Graphite des bayerischen Waldes recht schön durchgesetzt. An Wirksamkeit lassen sie nichts zu wünschen übrig. Sie zeigen meist einen ziemlich starken Glanz und fühlen sich sehr fettig an, was von vielen Batteriefabrikanten als Merkmal für gute Bindefähigkeit geschätzt wird.

Die Aufbereitung und Reinigung ist, wie bei dem Naturbraunstein, auch bei den Graphiten in den letzten Jahren weitgehend verbessert worden. An einer Stelle geht man sogar so weit, daß man die Reste der bei der mechanischen Aufbereitung verbleibenden Kieselsäure durch Flußsäure entfernt. Auch auf die Befreiung von Schwefelverunreinigungen (aus Pyrit) hat man großen Wert gelegt.

Je feiner der Naturbraunstein ist, desto feiner muß auch der Graphit sein. Deshalb führen auch alle Graphitlieferanten mehrere Sorten von Fein- und Feinstpuder. Für diese Feinstmahlung erscheint jedoch ein Gesichtspunkt von sehr großer Bedeutung: Man darf den Graphit, der bekanntlich aus einem Blättchenaggregat besteht, nicht zu feinstem Pulver vermahlen, um seine guten Eigenschaften nicht zu zerstören, sondern muß ihn, um seine Struktur möglichst zu erhalten, vorsichtig abschuppen. (Privatmitteilung der früheren Graphit- und Tiegelwerke Obernzell/Untergriesbach.) Infolge der Verbesserung der Qualitäten des Graphits ist es heute allgemein üblich, anstatt des früheren Mischverhältnisses von 2 oder 3 Teilen Braunstein auf 1 Teil Graphit eine Mischung von 5 : 1, in manchen Fällen sogar 8 : 1 anzuwenden. Dadurch ist die „aktive Masse“ in der Puppe und damit die Leistung der Batterie gestiegen.

Eine stark umstrittene Stellung in der Batteriefabrikation nimmt der Kunstbraunstein ein. Von manchen Batteriefabrikanten wird er völlig abgelehnt, viele dagegen glauben, ohne ihn bei der Fabrikation der laufenden Gebrauchsware an Normalbatterien, manche auch in der Herstellung der Anodenbatterien nicht auskommen zu können. In der Tat hat der Kunstbraunstein, bei seinem Erscheinen infolge seiner verblüffenden Wirkung auf Spannung und Leistung freudig begrüßt, nach kurzer Zeit in schlimmer Weise enttäuscht, denn er hat bisweilen verheerend auf die Haltbarkeit der Batterie gewirkt. Inzwischen ist der Kunstbraunstein von einst freilich etwas anderes geworden, und es gibt heute mehrere Kunstbraunsteinmarken, die sehr gute Wirkungen erzielen, ohne den Batterien irgendwie schädlich zu werden. Freilich hat sich die Verbesserung nicht so vollzogen, wie in einer Abhandlung zu lesen ist (7), daß man von einem amorphen, unwirksamen Produkt zu einem kristallinen, wirksamen Kunstbraunstein gelangt ist. Die Unwirksamkeit mancher ersten Kunstbraunsteine lag nicht an ihrer amorphen Struktur, die ja energiereicher und daher labiler ist als die entsprechende kristalline Form — beim freiwilligen Übergang in den kristallinen Zustand wird Wärme frei, die amorphe Form ist allgemein chemisch leichter angreifbar als die kristalline —, sondern in ihrer ungeeigneten Zusammensetzung.

Die Kunstbraunsteinfabrikanten schließen sich gegen wißbegierige Blicke hermetisch ab, und auch Verfasser, selbst Kunstbraunsteinfabrikant, kann aus dieser Reserve nicht ganz heraustreten. Es sei jedoch folgendes gesagt: Kunstbraunstein ist nicht, wie viele Batteriefabrikanten annehmen, ein künstlicher Braunstein, also  $\text{MnO}_2$ , etwa in feinsten Verteilung, sondern immer

ein Manganit oder eine Mischung von verschiedenen Manganiten. Seine Wirkung ist eine doppelte: Er wirkt durch seinen disponiblen Sauerstoff selbst als Depolarisator, und er wirkt gleichzeitig aufschließend auf den Naturbraunstein. Beide Wirkungen müssen aufeinander abgestimmt sein. Geschieht das nicht, so kann seine Wirkung verpuffen und nach kurzer Lagerung der Batterie verschwunden sein. Es können sogar Schädigungen eintreten. Andererseits kann man dem Kunstbraunstein eine Art Schutzstoff beigegeben. Kunstbraunstein von niedrigem Schüttgewicht, „leichter“ Kunstbraunstein, erfordert wie Java-Braunstein mehr Graphit und mehr Anfeuchteflüssigkeit. Kunstbraunstein steigert die Leistung der Batterie, er treibt gleichzeitig die Spannung, offen und geschlossen, beträchtlich in die Höhe. Ob er die hohe Spannung besser oder weniger gut hält, hängt von seiner Vorbehandlung ab. Für die säurefreie Batterie ist Kunstbraunstein, wie bereits gesagt, unerlässlich, doch verlangt ihn diese Fabrikation in besonderer Zusammensetzung.

Rußzusatz zur Puppenmasse hat sich allmählich fast überall eingebürgert. Man schreibt dem Ruß verschiedene Eigenschaften zu. Er soll auflockernd wirken und die Puppe porös halten. Er soll infolge seines hohen Absorptionsvermögens für Gase viel Wasserstoff und Ammoniak verschlucken und diese Produkte der Entladung unschädlich machen. Er soll weiter katalytisch wirken und die Verbrennung von Wasserstoff erleichtern und beschleunigen. Außerdem ist sicher, daß der hochvoluminöse Ruß viel eingeschlossenen Sauerstoff mit in die Puppe bringt. Aus eigenen Erfahrungen sei noch mitgeteilt, daß Ruß die schädigenden Wirkungen eines zu sauren Kunstbraunsteins mäßigt und so auf die Batterie konservierend wirkt. Mehrere deutsche Firmen stellen Spezialrußsorten für die Batteriefabrikation her. Bekannt und geschätzt sind seit einigen Jahren die tief blauschwarzen sogenannten Acetylenruße, die gemäß ihrer Herkunft völlig frei sind von empyreumatischen, porenverschmierenden Verunreinigungen. Eine Spezialmarke einer Berliner Firma hat sich hierbei besonders eingeführt. Ganz einig ist man über deren Eigenschaften jedoch nicht. Allgemein wird anerkannt, daß die erzielte Leistungssteigerung beträchtlich ist, doch wird über eine Verminderung der Lebensdauer der Batterie geklagt. Letzteres ist an sich eigentlich nicht verständlich, es wäre aber sofort einzusehen, wenn etwa dieser Marke zur Erhöhung der Leistung geringe Mengen von katalytisch wirkenden Metallen zugesetzt wären, die edler sind als Zink.

Untersuchungen, die das Zinkblech und dessen Verbesserungen zum Gegenstand haben, sind seit dem Aufkommen der Anodenbatterie zahlreicher geworden (2, 9). Obwohl das Zink in der Trockenbatterie eine nur passive Rolle spielt — es wird immer nur „angegriffen“ —, ist sein Verhalten für die Lebensdauer der Batterie von ausschlaggebender Bedeutung. Alle Arbeiten am Zinkblech laufen darauf hinaus, seinen Widerstand gegen diese Angriffe zu verstärken. Daß Verunreinigungen durch Metalle, die edler sind als Zink, seien sie nun im Zink selbst oder in den sonstigen Materialien enthalten, Zerstörungen hervorrufen, ist leicht verständlich. Man schrieb diese Zerstörungen der Bildung von Lokalelementen zu (vgl. jedoch (2)) und war bemüht, derartige Verunreinigungen zu entfernen oder fernzuhalten. Über die Wirkungen von Verunreinigungen auf das ungeschützte Zink berichten Drucker und Rabald (21), ferner W. Kohen: „Über Anforderungen an die Baustoffe von Trockenelementen“ (8), der-



selbe: „Forderungen an das zur Herstellung der Anodenbatterien gebrauchte Zinkblech“ (9), A. Rügler: „Die Rohstoffe der Batteriefabrikation“ (3).

Einen ausgezeichneten Schutz des Zinks hat man allerdings schon vor längeren Jahren gefunden, nämlich die Amalgamierung der Oberfläche durch Zusatz von geringen Mengen Quecksilbersalz zum Elektrolyten. Dieser Schutz ist außerordentlich wirksam, wie insbesondere Droschmann in seiner neuesten Arbeit: „Das Zinkblech im Leclanche-Element“ (2) nachweist. In dieser sehr beachtenswerten Arbeit ist gezeigt, wie eine tadellose Amalgamierung erzielt werden kann und — wie nicht gearbeitet werden soll. Eine gute Amalgamierung hebt sogar in vielen Fällen die schädliche Wirkung künstlich zugesetzter Verunreinigungen auf. Arsen als Beimengung, sowohl im Zinkblech wie in den anderen Materialien, wirkt immer sehr schädlich, dagegen nicht ein geringer Bleizusatz zum Walz-zink, wie er in jüngster Zeit beliebt wird. Durch den Zusatz von Blei wird die Walzbarkeit des Zinks sehr gesteigert. Nun hängt aber die Korrosionsbeständigkeit des Zinkblechs gegen Chemikalien weitgehend von der Beschaffenheit seiner Oberfläche ab. Je glatter und homogener die Oberfläche ist, desto besser widersteht das Blech dem Angriff. Durch Zusatz von wenig Blei zum Zink erhält man ein Blech mit glatter, hochglänzender Oberfläche. Elementebecher aus diesem Material zeigen sehr große Korrosionsfestigkeit und erhöhen damit die Lebensdauer der Batterie. —

Ein besonderes, weil neues und schwieriges Teilgebiet der Batterieindustrie ist die Fabrikation der Anodenbatterie. Geboren aus den Bedürfnissen des Rundfunks, ist dieser Zweig mit dem Aufschwung des Funkwesens in den letzten Jahren enorm gewachsen. Der Bau einer guten Anodenbatterie stellt an den Fabrikanten außerordentliche Anforderungen, hat aber gerade deswegen rückwärts befruchtend auf die allgemeine Batteriefabrikation gewirkt.

Im Grunde ist die Anodenbatterie auch nichts anderes als die gewöhnliche Trockenbatterie, aber eine solche mit einer bedeutend größeren Anhäufung von Einzelelementen. Damit ist bereits die erste Schwierigkeit gegeben. Die Normatrockenbatterie mit einer Maximalspannungsdifferenz von etwa 4,5 Volt bietet hinsichtlich der Isolierung der Einzelelemente keine besonderen Schwierigkeiten. Anders die Anodenbatterie. Auf engem Raum sind hier 70 und noch mehr Einzelelemente zusammengedrängt, und die Spannungsdifferenzen zwischen den ersten und letzten Zinkbechern betragen über 100, jetzt sogar bis 150 Volt. Man muß also auf gute Isolation sein ganzes Augenmerk richten. Zunächst wurden die bei der Normalbatterie beliebten Sägespäne als Füllmaterial zwischen den Zinkbechern ausgeschaltet, denn Sägespäne sind, besonders in feuchter Luft, keine idealen Isolatoren. Weiter war auch der Isolierpappe nicht immer zu trauen, und auch der Einschlußkarton in vielen Farben war gar oft die Ursache des Auftretens von Kriechströmen, selbst dort, wo er nicht, wie es auch einmal vorkam, mit Graphit gefärbt war. Denn auch der beste Karton kann leiten, wenn er feucht wird. Die so entstehenden Ströme sind zwar sehr schwach — man braucht schon ein Spiegelgalvanometer zu ihrem Nachweis —, aber auf die Dauer werden sie der Batterie doch gefährlich. Manche Fabrikanten sind deshalb dazu übergegangen, jeden einzelnen Zinkbecher nochmals mit einer paraffingetränkten Papierhülle zu umgeben, die unter Umständen sogar in mehreren Lagen angewandt wird. Zu stark kann diese Auflage allerdings nicht gemacht werden, da der Raum der

Anodenkästen gerade groß genug zur Aufnahme der notwendigen Zahl der Elemente ist. Die eine oder andere Fabrik vergießt überhaupt die Räume zwischen den Zinkbechern mit Paraffin oder ähnlichem. Dadurch erhöhen sich jedoch Gewicht und Preis der Batterie ziemlich.

Weiter verlangte man von der Anodenbatterie möglichst hohe Kapazität. Die Leistung der Batterie ist denn auch in den wenigen Jahren seit ihrem ersten Auftreten erheblich gestiegen. War sie anfänglich etwa 1 Ah, so wurde schon 1926 vom Verband der Batterie-Industrie e. V. (VBI.), einem Zusammenschluß mehrerer deutscher Batteriefabrikanten, die Mindestleistung auf 1,5 Ah festgelegt. Diese Zahl ist in dem eben zur Geltung gekommenen Normblatt „DIN VDE 1600“ auf 2 Ah erhöht worden. Gute Anodenbatterien von heute, auch Verbandsbatterien, leisten jedoch bedeutend mehr. 3, 3½ Ah und noch mehr werden bei Dauerentladung über 100 Ohm pro Volt erreicht.

Eine Anodenbatterie aus Normalelementen genügt zum Betrieb eines Empfangsgeräts von bis vier Röhren. Darüber hinaus aber kann man sie nicht verwenden, da die dann erforderlichen starken Ströme die Batterie zu sehr belasten. Für Vielhöhrengeräte baut man bedeutend kräftigere Hochleistungsbatterien, die aus den Elementen der sogenannten Kastenbatterien (32 mm Durchmesser) bestehen. Die Kapazität dieser Batterien beträgt etwa 6,5—7 Ah.

Die hohe Leistung der Anodenbatterie soll in ganz schwachen Strömen und intermittierend abgegeben werden. Daher muß die Anodenbatterie eine beträchtlich größere Lebensdauer haben als die Taschenlampenbatterie. Daß gerade diese Forderung sehr schwer zu erfüllen war, liegt auf der Hand. Heute dürfte die normale Lebensdauer etwa zehn Monate betragen. Während dieser Zeit darf der innere Widerstand der Batterie nicht allzu sehr steigen, auch nicht durch den Gebrauch, denn hoher innerer Widerstand verursacht Störungsgeräusche im Empfang, und eine Batterie, die zu innerer Verkrustung neigt, kann daher schon lange vor Erschöpfung unbrauchbar werden. Auch dieser Schwierigkeit ist man einigermaßen Herr geworden.

Die letzten Jahre haben auch eine rein äußerliche Neuerung auf dem Gebiet der Anodenbatterien gebracht. Da die Formen, die Schaltungen und die Unterteilungen der Batterien ins Unerträgliche wuchsen, hat ein Normenausschuß die vielfältigen Gebilde zahlreicher Fabrikanten auf einheitliche Typen zurückgeführt: Jeweils sieben Elemente stehen in einer Reihe, die erste Reihe ist in Stufen von je 1,5 Volt geteilt, die folgenden Unterteilungen weisen eine Spannungsdifferenz von stets zehn Volt auf. Damit sind auch die Außenmaße der Kästen festgelegt. —

Weit leichter faßbar als die bisher geschilderten Neuerungen sind die fabrikationstechnischen Fortschritte der letzten Jahre. Hier hat in diesem Zeitraum geradezu eine Umwälzung eingesetzt und ist noch nicht zu einem Abschluß gelangt. Die Fabrikation der Trockenbatterie war und ist noch jetzt eine recht eigenartige. In vielen Millionen Exemplaren werden Normal-Taschenlampenbatterien jährlich hergestellt. Der Verbrauch an Anodenbatterien, deren jede eine große Anzahl von Einzelelementen enthält, steigt von Jahr zu Jahr enorm. Jede einzelne Batterie erfordert eine Unzahl Arbeitsvorgänge, bringt einen Pfennigverdienst, und doch war bis vor kurzem und ist zum Teil heute noch diese Fabrikation Handarbeit. Erst die letzten Jahre haben eine Teilrationalisierung gebracht, die insbesondere der Maschinenfabrik W. H. a. s. s. e., Berlin-Weißensee, zu danken ist. Eine volle Mechanisierung

des Betriebs wäre erwünscht, da eine Maschine auf einem Gebiet, auf dem auf möglichst genaue und gleichmäßige Arbeit gesehen werden muß, der Handarbeit immer vorzuziehen ist, ganz abgesehen davon, daß die Maschine bedeutend billiger arbeitet und die Einsparung von einem Pfennig oder mehr pro Batterie noch einmal zu einer Lebensfrage für unsere in letzter Zeit immer stärker bedrohte Batterieausfuhr werden kann. Im folgenden seien die Maschinen genannt, die bereits Eingang in die Fabrikation finden konnten.

Am Anfang aller Batteriearbeit steht die sorgfältige Mischung der zur Umpressung der Kohle nötigen Materialien. Es gibt eine Reihe von Mischtrommeln, die jedoch nicht immer eine homogene Mischung erzielen. Gleichmäßige Mischung ist aber unbedingt notwendig, denn jede Puppe muß gleiche Mengen der Einzelbestandteile enthalten, und die Verbindung Braunstein-Graphit soll möglichst innig sein. Dies ist jedoch bei dem sehr verschiedenen Schüttgewicht der Materialien nicht so einfach zu erreichen. Allen Forderungen gerecht wird der Mischtrog von W. Hasse. Er erlaubt sogar — eine wertvolle Neuerung —, die Mischung im Trog mit der Anfeuchtungslösung zu durchtränken und feucht durchzukneten, was im Interesse eines guten Ineinanderreibens von Braunstein und Graphit sehr zu begrüßen ist.

Ein großer Fortschritt ist die automatische Puppenpresse, die der unzeitgemäßen Handpresserei ein Ende machen wird. Ein geübter Arbeiter kann an der Handpresse täglich etwa 3500–4000 Puppen pressen. Die Arbeit ist schmutzig und anstrengend. Die gepreßten Puppen sind nur bei sorgfältiger, gewissenhafter Arbeit gleichmäßig. Sie sind aber auch dann, da der Preßdruck gemäß der Konstruktion nur von oben kommt, in ihren oberen Teilen dichter und leitfähiger als unten, was für das fertige Element nicht gerade von Vorteil ist. Die automatische Puppenpresse mit beiderseitigem Preßdruck und einer Leistung von 2500 Puppen stündlich hat hier geholfen.

Noch nicht recht gelöst ist das Problem des Puppenwickelns. Erwünscht wäre die „Puppe ohne Wicklung“. Aber sie ist einstweilen noch Reservatrecht einer einzelnen Gruppe. Um die gepreßte Puppe vor dem Zerbröckeln zu schützen, das im Element zu innerem Kurzschluß führen würde, wird sie mit einem Gaze- oder Papierblättchen und Woll-, Leinen- oder Ramiegarn umschnürt. Da die Puppe, insbesondere bei starkem Rußzusatz, nach dem Einsetzen in den Zinkbecher und bei der Entladung ziemlich stark quillt, muß die Umschnürung fest und kreuzweise vorgenommen werden. Sie geschieht heute noch fast allgemein durch Handarbeit. Die Leistung einer Arbeiterin beträgt etwa 1400–1500 Puppen täglich, d. h. das Wickeln der Puppen ist ein kostspieliger Arbeitsprozeß. Eine brauchbare Wickelmaschine wäre daher sehr erwünscht. Seit kurzer Zeit sind Wickelmaschinen auf dem Markt. Aber sie wickeln nicht kreuzweise, wie der Handbetrieb, sondern nur einseitig. Auch soll ziemlich viel Bruch entstehen. Sie haben sich bis jetzt noch nicht einführen können.

Dagegen dürfte das Handlötten der Zinkbecher bald der Vergangenheit angehören. Elektrische Schweißmaschinen machen saubere und schnelle Arbeit.

Recht vorteilhaft ist der sich immer mehr einbürgernde Elektrolyt-Abfüllapparat. Es ist eine mühselige und vor allem unsaubere Arbeit, jeden Zinkbecher von Hand mit Elektrolyt halb voll zu füllen. Ist die Elektrolytmenge zu gering, dann muß nachgefüllt werden. Ist sie zu groß, dann läuft der Elektrolyt beim Einsetzen der Puppe über und verschmutzt Zinkbecher,

Arbeitsplatz und Arbeiterin. Der neue Apparat füllt reihenweise immer gleichmäßig und sauber ab.

Um das Anlöten der Verbindungsdrähtchen zwischen Kohle und Zink zu ermöglichen, wird auf den Kohlestift der fertigen Puppe ein Messingkäppchen aufgesetzt. Und um dieses Messingkäppchen vor Elektrolytangriff beim Säuern und Einsetzen der Puppen zu schützen, muß es paraffiniert werden. Auch diese beiden Arbeiten können seit einiger Zeit von einer Maschine in einem Arbeitsgange erledigt werden.

Erwünscht wäre die Mechanisierung des nun folgenden Vorgangs: Das Einsetzen der Puppen in den gefüllten Zinkbecher. Die Puppe muß vom Zink sorgfältig isoliert werden. Zu diesem Zweck nahm man die Puppe zwischen zwei genau senkrecht gekreuzte Preßspanstreifen und führte sie sorgfältig ein. Verschoben sich die Streifen, dann saß die Puppe nicht mehr zentrisch im Zinkbecher. Kam dann noch ein geringes Quellen der Puppenmasse hinzu, wie es während der Entladung eintritt oder durch starken Rußzusatz schon vorher bewirkt wird, so entstand unfehlbar innerer Kurzschluß und die Batterie war verloren. Viele Fabrikanten legen, anstatt Preßspan zu verwenden, um die Puppe oben und unten einen Wulst aus Wickelgarn, was sicherer sein dürfte und überdies das Einsetzen in den Zinkbecher beschleunigt. Für Puppen, die nach diesem Verfahren vorgerichtet sind, könnte eine Apparatur zu serienweisem Einsetzen eigentlich nicht schwer zu konstruieren sein. —

Wie man sieht, sind die Neuerungen in der Batteriefabrikation in den letzten Jahren doch recht zahlreich und wirksam gewesen. Aber die Industrie der Trockenbatterie ist noch jung, und die Anforderungen sind groß. Es ist zu hoffen, daß auch die nächsten Jahre recht bedeutende Fortschritte bringen werden. [A. 18.]

#### Literaturverzeichnis.

1. C. Drotschmann, Versuche zur Herstellung geeigneter Elektrolyte für Leclanche-Trockenelemente. Helios 1928, S. 341 f.
2. C. Drotschmann, Das Zinkblech im Leclanche-Element. Chem.-Ztg. 1929, S. 29, 50, 66.
3. A. Rügler, Die Rohstoffe der Bakterienfabrikation. Radio 6, 318 [1928].
4. E. Ryschkewitsch, Elektrische Leitfähigkeit gepreßter Graphite. Ztschr. Elektrochem. 1922, S. 297.
5. E. Ryschkewitsch, Graphit, Charakteristik, Erzeugung, Verarbeitung und Verwendung. Leipzig 1926. — Ztschr. angew. Chem. 1925, S. 938.
6. S. Neugirg, Neue erfolgreiche Wege zur Aufbereitung von bayrischen Graphiten. Metall u. Erz, 1927, S. 571 ff.
7. A. Wagner, Chemische Industrie und Fabrikation galvanischer Elemente. Chem.-Ztg. 1927, S. 157 u. 179.
8. W. Kohen, Über Anforderungen an die Baustoffe von Trockenelementen. Elektromarkt 1927, Nr. 112, 115, 125, 133, 136, 147; 1928, Nr. 17.
9. W. Kohen, Forderungen an das zur Herstellung der Anodenbatterie gebrauchte Zinkblech. Radio 6, 330 [1928].
10. A. D. Camp, Chemische Rohmaterialien für die Industrie der Trockenelemente. Chem. metallurg. Engin. 35, 154 [1928].
11. Russ. Pat. 3754 [1927]. 12. D. R. P. 424 740 [1924].
13. Trans. Amer. elektrochem. Soc. 53, 6.
14. V. St. A. Pat. 1 639 963/4 [1925].
15. Franz. Pat. 618 759 [1926].
16. Schweiz. Pat. 117 421 [1925].
17. Dtsche. Ann. M. 84 422 [1924/1928].
18. A. Günther-Schulze, Galvanische Elemente und Schwachstromakkumulatoren. Leipzig 1921, S. 29.
19. Schultz, Aufbereitung von Graphit. Chem.-Ztg. 1924, S. 736.
20. Schultz, Bedeutung und Zukunft der deutschen Graphitförderung. Chem.-Ztg. 1923, S. 685.
21. Drucker u. Rabold, Chem.-Ztg. 1923, S. 443.