

Zajedničke hemijske i fizičke osobine serije. Prvo što u seriji aktinida pada u oči jest oksidaciono stanje (III) koje pokazuju svi članovi. Ipak, njegova relativna stabilnost nije jednaka za sve članove serije: ona raste sa porastom atomskog broja elementa. Tako se npr. uranijumov (III)-jon oksiduje već vazduhom, dok je ovo najstabilnije stanje americijuma i elemenata iza njega. Ovo je čak jedino poznato stanje kirijuma, kalifornijuma i teških elemenata. Trihalogenidi, opšte formule MX_3 , svi su među sobom izomorfni.

Elementi U, Np, Pu, Am i Bk grade jedinjenja valentnog stanja (IV), koja su za Np i Pu i najstabilnija. Tetrahalogenidi, MX_4 , izomorfni su među sobom, a i sa tetrahalogenidima torijuma. Oksidaciono stanje (V) zapaženo je u rastvorima U, Np i Pu. Ova tri elementa, a i Am, postoje i u stanju (VI), koje je za U najstabilnije. Jedinjenja analogna uranil-jedinjenjima, koja imaju MO_2^{2-} -jon, imaju i jednaku kristalnu strukturu.

Stabilnosti valentnih stanja aktinida pregledno su predstavljene u tablici 5. Četiri krstića označavaju veoma stabilno, a jedan krstić relativno nestabilno stanje elementa.

Paralela aktinijumove serije s lantanovom. Lantanova serija elemenata obuhvata element lantan (at. br. 57) i 14 elemenata, zvanih lantanidi ili lantanoidi, s atomskim brojevima 58 do 71. Lantan je homolog aktinijuma i stoga mu je po hemijskim osobinama sličan, ali i aktinidi kao grupa pokazuju brojne analogije s grupom lantanida (zbog čega im je i dato analogno ime). Te su analogije uglavnom ove: 1. Lantanidima je svojstveno oksidaciono stanje (III), što se uglavnom može reći i za aktinide. — 2. Postoje izvesne sličnosti u atomskim spektrima i magnetskim osobinama obe serije. — 3. Među optičkim sličnostima naročito je karakteristično potpuno odsustvo apsorpcije vidljive svetlosti koje po-

kazuju kirijum i njegov homolog gadolinijum. — 4. Aktinidi u oksidacionom stanju (III) i (IV) pokazuju jasnu tendenciju k smanjivanju jonskog prečnika sa porastom atomskog broja. Ta

Tabl. 4

GLAVNI NAČINI DOBIVANJA ELEMENATA AKTINIJUMOVE SERIJE

Elem.	Izvor i	Pristupačne količine
Ac	Iz prirodnih izvora (rude U); $^{226}\text{Ra} (n, \gamma) \rightarrow ^{227}\text{Ra} \xrightarrow{\beta} ^{227}\text{Ac}$ u reaktoru	miligrami
Th	Iz prirodnih izvora (rude Th i U, monazit)	praktično neograničene
Pa	Iz prirodnih izvora (rude U i Th); u reaktoru: $^{232}\text{Th} (n, \gamma) \rightarrow ^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta} ^{233}\text{Pa}$	grami
U	Iz prirodnih izvora (rude U)	praktično neograničene
Np	$^{238}\text{U} (n, \gamma) \rightarrow ^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta} ^{239}\text{Np}$; $^{235}\text{U} (n, 2n) \rightarrow ^{236}\text{U} \xrightarrow{\beta} ^{236}\text{Np}$	grami (^{239}Np)
Pu	$^{239}\text{Np} \xrightarrow{\beta} ^{239}\text{Pu}$; u malim količinama u rudama U	kilogrami (^{239}Pu)
Am	$^{238}\text{Pu} (n, \gamma) \rightarrow ^{239}\text{Pu} (n, \gamma) \rightarrow ^{240}\text{Pu} \xrightarrow{\beta} ^{240}\text{Am}$	grami (^{240}Am)
Cm	$^{240}\text{Pu} (\alpha, n) \rightarrow ^{240}\text{Cm}$; $^{241}\text{Am} (n, \gamma) \rightarrow ^{242}\text{Am} \xrightarrow{\beta} ^{242}\text{Cm}$	miligrami (^{242}Cm)
Bk	$^{241}\text{Am} (\alpha, 2n) \rightarrow ^{243}\text{Bk}$; sukcesivna apsorpcija neutrona	mikrogrami
Cf	$^{242}\text{Cm} (\alpha, 2n) \rightarrow ^{244}\text{Cf}$; sukcesivna apsorpcija neutrona	mikrogrami
Es	$^{238}\text{U} (^{16}\text{O}, 6n) \rightarrow ^{254}\text{Es}$; pri termonuklearnim eksplozijama i sukcesivnom apsorpcijom neutrona	mikrogrami
Fm	$^{238}\text{U} (^{16}\text{O}, 4n) \rightarrow ^{254}\text{Fm}$; pri termonuklearnim eksplozijama i sukcesivnom apsorpcijom neutrona	milimikrogrami
Md	$^{254}\text{Es} (\alpha, n) \rightarrow ^{259}\text{Md}$	< 10^9 atoma
No	$^{254}\text{Cm} (^{12}\text{C}, 4n) \rightarrow ^{259}\text{No}$	desetine atoma
Lw	$^{254}\text{Cf} (^{11}\text{B}, 4n) \rightarrow ^{260}\text{Lw}$	desetine atoma

pojava je poznata odavno pod imenom «lantanidske kontrakcije» i karakteristična je za tu seriju. — 5. Trihalogenidi aktinida, MX_3 , imaju istu kristalnu strukturu kao trihalogenidi lantanida. — 6. Americijum, kao i lantanid europijum, ima relativno malu gustinu, što nije slučaj sa W, Rh, Os ili Ir. — 7. Pri razdvajanju na jonizmenjivačkim smolama, aktinidi se ponašaju veoma slično lantanidima. — 8. Metali počevši od Th pa do Cm visoko su elektropozitivni, za razliku od elemenata od Hf do Pt.

I pored toga, ima osobina koje ne govore u prilog striktno analogije lantanida i aktinida: 1. Iako je oksidaciono stanje (III) poznato za sve članove serije (v. tabl. 5), o postojanju Th(III) i Pa(III) ima malo podataka (lantanidi su svi trovalentni). — 2. Elementi Th, Pa i U u mnogim osobinama liče na Hf, Ta i W, koji su njihovi alternativni homologzi u grupama IV, V i VI periodnog sistema. Prema ovim, i nekim drugim osobinama, kao da se u ovoj seriji javlja poremećaj u popunjavanju elektronskih nivoa atoma: nivo 6d počinje popunjavanje sa Ac i ono ide do U; posle toga se popunjavanje nastavlja u nivou 5f, koji je dublji pa se njegov uticaj manje očituje u postupnoj promeni hemijskih osobina.

Ove ukratko nabrojane sličnosti i razlike aktinida i lantanida dovele su do većeg broja raznih pretpostavki i teorija o mestu ovih elemenata u periodnom sistemu. Pored teorije striktno analogije aktinida sa lantanidima, koja svakako ima najveći broj pristalica — među kojima je i tvorac gotovo svih transurana, Glenn Seaborg — postoje mišljenja da bi trebalo izdvojiti seriju «torida», «protaktinida» ili «uranida». Postoje takođe pretpostavke o seriji Ac, Am, Cm ... Lw, koju bi trebalo izdvojiti, dok bi elementi Th do Pu ostali u periodnoj tablici. Teorija «uranida» ima mnogo realnih argumenata i zahteva da u periodnom sistemu ostanu Th, Pa i U, dok bi Ac sa transuranima sačinjavao posebnu grupu (Paneth, Haissinsky i dr.).

Odlučujuća provera svih ovih teorija svakako će biti ispitivanje osobina lorensijuma i sinteza elementa 104. Poslednji bi trebalo da bude element definitivno različit od aktinida, tj. treba da bude četvorvalentan i da slični Zr i Hf.

LIT.: G. T. Seaborg i dr., The transuranium elements, vol. I. i II. New York 1949. — Isti, The actinide elements, New York 1954. — C. E. Бреслер, Радиоактивные элементы, III. изд., Москва, 1957. — D. Strominger i dr. Rev. Mod. Phys., 1958, 30, 585—904. S. Ri.

AKUMULATOR, električni, galvanski članak kojemu je elektrokemijsko djelovanje reverzibilno, tako da se propuštajući kroz njega istosmjernu struju u smjeru obrnutom smjeru galvanske struje može nakon «izbijanja», «pražnjenja», vratiti u izlazno stanje, «napuniti», «nabiti», i tako učiniti sposobnim za davanje galvanske

Tabl. 5 VALENTNA STANJA AKTINIJUMOVE SERIJE

Element	Atomski broj	Oksidaciono stanje			
		III	IV	V	VI
Aktinijum	89	++++			
Torijum	90	+	++++		
Protaktinijum	91	+	+	++++	
Uranijum	92	++	+++	+	++++
Neptunijum	93	++	++++	+++	+++
Plutonijum	94	+++	++++	++	+++
Americijum	95	++++	+	+	+
Kirijum	96	++++			
Berklijum	97	++++	++		
Kalifornijum	98	++++			
Ajnštajnijum	99	++++			
Fermijum	100	++++			
Mendelevijum	101	++++			
Nobelijum	102	++++			
Lorensijum	103				

struje. U akumulatoru se dakle ne akumulira (skuplja, gomila) električna energija kao takva, nego potencijalno, u obliku kemijske energije, time što se pri nabijanju izaziva razlika u sastavu dviju elektroda (polarizacija), uslijed čega nastaje galvanski članak koji može davati struju. Odatle i naziv *sekundarni članci* za akumulatore. Samo oni reverzibilni galvanski članci koji se mogu ekonomski iskoristiti za akumulaciju energije upotrebljavaju se praktički kao akumulatori i tako se nazivaju (v. *Baterije, električne*).

Prvi praktički upotrebljivi akumulator konstruirao je Gaston Planté (1859); njegov olovni (kiseli) akumulator i danas se, iako znatno dotjeran, najviše upotrebljava.

Za pravilan rad akumulatora potrebno je da aktivni materijal na elektrodama — olovo na negativnoj i olovni dioksid na pozitivnoj — bude u pogodnom finom razdjeljenju u kontaktu s elektrolitom. Planté je to postizavao procesom *formiranja* olovnih elektroda svoga akumulatora, tj. ponovljenim nabijanjem i izbijanjem. Njegov učenik Camille Faure pronašao je (1881) znatno brži postupak pravljenja elektroda, *pastiranje*, tj. premazivanje površine olovne ploče slojem fino razdjeljenih olovnih oksida, koji se pri prolazu struje mnogo brže pretvaraju u aktivne supstancije nego kompaktni metal. Još iste godine patentirao je Volckmar ploču u obliku olovnih rešetaka koje služe kao nosioci paste od koje se obrazuju aktivne supstancije. Poslije njega predloženi su i patentirani bezbrojni oblici rešetaka, koje treba da sprečavaju ispadanje paste u toku formiranja i aktivne mase u toku rada akumulatora; dotjeran je i Plantéov postupak formiranja elektroda time što je ovima površina znatno povećana.

Velika težina olovnog akumulatora nedostatak je naročito kad se akumulirana energija upotrebljava za pogon vozila. Stoga su već kratko vrijeme nakon Plantéova pronalaska počela nastojanja da se konstruira lakši akumulator. U posljednjim godinama prošlog stoljeća gotovo istovremeno su objelodanili pronalazke laganijih alkaličnih akumulatora poznati američki pronalazač Edison i Švedanin Jungner. Obojica su upotrijebili kao aktivnu masu pozitivne ploče spojeve nikla, a kao elektrolit kalcijevu lužinu. Kao aktivnu masu negativne ploče upotrijebio je Edison željezo, a Jungner kadmij.

Poslije Drugoga svjetskog rata počela je proizvodnja još jedne vrste alkaličnog akumulatora, akumulatora srebro-cink prema pronalasku Francuza Henri Andréa. Ovaj se akumulator upotrebljava već u praksi za specijalne svrhe, ali se nalazi još u stadiju razvoja, a to isto vrijedi i za akumulator srebro-kadmij, koji je konstruiran posljednjih godina.

TEORIJA OLOVNOG AKUMULATORA

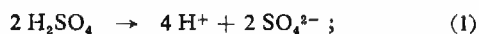
Kemizam olovnog akumulatora. Reakcija kojom se proizvodi struja u galvanskom članku olovnog akumulatora jest



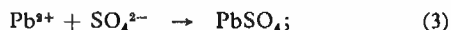
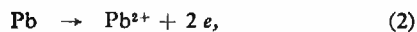
Napunjeni akumulator sastoji se, prema tome, od pozitivne elektrode kojoj je aktivna masa olovni dioksid PbO_2 (tamno smeđe boje), negativne elektrode kojoj je aktivna masa spužvasto olovo Pb (sive boje) i elektrolita, sumporne kiseline H_2SO_4 razrijeđene čistom (destiliranom) vodom H_2O .

Kemijska zbivanja u olovnom akumulatoru i nakon više desetljeća istraživanja nisu još potpuno objašnjena. Općenito se danas smatra da klasična teorija dvostruke sulfatacije (Gladstone i Tribe 1882), i pored mnogih kritika kojima je bila izvrgnuta, najbolje prikazuje zbivanja na elektrodama i u elektrolitu olovnog akumulatora. Prema toj teoriji reakcije na objema elektrodama pri pražnjenju akumulatora daju olovni sulfat PbSO_4 prema ovoj shemi:

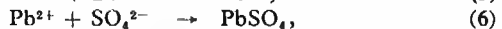
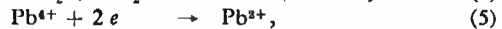
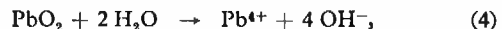
a) u elektrolitu je sumporna kiselina ionizirana:



b) na negativnoj elektrodi olovo se ionizira (oksidira) predajući dva negativna naboja i onda se taloži kao olovni sulfat:



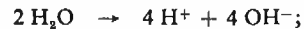
c) na pozitivnoj elektrodi olovni dioksid ide u otopinu dajući četverovalentni ion olova, koji se reducira na divalentni primajući dva negativna naboja i onda se taloži kao olovni sulfat:



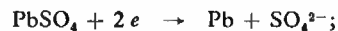
Kao rezultat, na objema elektrodama je nastao olovni sulfat, a dva električna naboja prešla su kroz članak od pozitivne na negativnu elektrodu.

Pri punjenju akumulatora zbivaju se obrnute reakcije i električni se naboji prenose u protivnom smjeru:

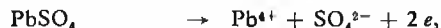
a) u elektrolitu nalaze se ioni OH^- uslijed ionizacije vode:



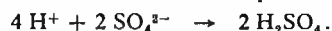
b) na negativnoj elektrodi se primljenim električnim nabojima iz olovnog sulfata reducira olovo:



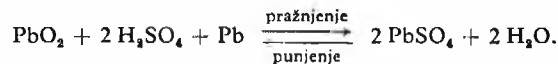
c) na pozitivnoj elektrodi se olovo oksidira u četverovalentni ion i konačno daje olovni dioksid:



Na objema elektrodama se stvara sumporna kiselina:



Navedene jednačbe za punjenje i pražnjenje daju sumarno reverzibilnu jednačbu procesa olovnog akumulatora:



Iz te se jednačbe vidi da se pri pražnjenju akumulatora troši sumporna kiselina iz elektrolita i oslobađa voda koja ulazi u elektrolit; stoga se elektrolit razrjeđuje, njegova gustoća za vrijeme pražnjenja stalno se smanjuje. Pri punjenju, obrnuto, gustoća se elektrolita stalno povećava zbog trošenja vode i oslobađanja sumporne kiseline.

Iz jednačbi elektrodnih procesa (2) i (5) vidi se da se prenose dva električna naboja na svaku molekulu Pb odn. PbO_2 ; prema Faradayevu zakonu, dakle, akumulator prima ili daje na svaki mol reagiralog olova 2 faradeja = $2 \times 96,5 \text{ kAs} = 53,6 \text{ Ah}$ struje. Potrebno je spomenuti da su prilikom pražnjenja faktički utrošene količine sumporne kiseline nešto niže nego što pokazuje teorija. Tek nakon duljeg stajanja električki ispražnjenog akumulatora utrošak kiseline približava se teoretskoj vrijednosti, što ukazuje na to da se prilikom procesa pražnjenja na elektrodama ne stvara odmah olovni sulfat (PbSO_4) nego jedan međuspoj, koji onda stajanjem u elektrolitu prelazi u olovni sulfat. Na ovo ukazuju mnoga ispitivanja koja su vršena posljednjih godina, osobito u SSSR.

Fizikalne pojave. Pretvorba aktivne mase, olovnog dioksida (PbO_2) i spužvastog olova (Pb), u olovni sulfat (PbSO_4) prilikom pražnjenja praćena je velikim povećanjem volumena. Uslijed toga se prilikom pražnjenja smanjuju pore aktivne mase, te se otežava pristup elektrolita aktivnoj masi unutar elektroda, dok se konačno ovaj pristup potpuno ne onemogućiti. Sumporna kiselina koja se troši na elektrodama u porama aktivne mase nadomješta se iz glavne mase («vanjskog») elektrolita difuzijom. Difuzija ostaje za vrijeme pražnjenja djelotvorna tako dugo dok su presjeci pora i pad koncentracije između unutarnjeg i vanjskog elektrolita dovoljno veliki; kad ovi uslovi više nisu ispunjeni, smanjuje se gustoća elektrolita unutar pora pozitivne elektrode a time i elektromotorna sila. Ovo će se desiti to brže što je veća struja pražnjenja akumulatora.

Treba uzeti u obzir i da je olovni sulfat loš vodič električne struje, te se prilikom pražnjenja povećava električni otpor elektrode. Tako se dešava da se omksi otpor akumulatorskog članka za vrijeme pražnjenja poveća potkraj pražnjenja i za 100%.

Pri punjenju olovni sulfat (PbSO_4) pretvara se na elektrodama opet u olovni dioksid (PbO_2) na pozitivnoj elektrodi i spužvasto olovo na negativnoj elektrodi, te dolazi do djelovanja suprotnog djelovanju pri pražnjenju. U porama elektroda stvara se sumporna kiselina (H_2SO_4), uslijed čega elektrolit u porama postaje gušći i koncentracija mu se mora sa koncentracijom vanjskog elektrolita izjednačiti difuzijom. Pore postaju veće, difuzija je time olakšana, a smanjuje se i unutarnji otpor akumulatorskog članka.

Elektromotorna sila. Za ionsku reakciju (5) na pozitivnoj elektrodi normalna potencijalna razlika iznosi oko +1,75 V. Pojedinačni potencijal pozitivne elektrode je dakle prema Nernstovu zakonu dat jednadžbom:

$$E_p = 1,75 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Pb}^{4+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} \text{ (u voltima),}$$

gdje je R plinska konstanta u džulima (volt-kulonima) po molu i stupnju Kelvina, T temperatura u stupnjevima Kelvina, F broj kulona u faradeju, a $[\text{Pb}^{4+}]$ i $[\text{Pb}^{2+}]$ koncentracije iona Pb^{4+} i Pb^{2+} . Analogno je za ionsku reakciju (2) na negativnoj elektrodi, za koju je normalni potencijal -0,12 V, pojedinačni potencijal jednak:

$$E_n = -0,12 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Pb}^{2+}].$$

Elektromotorna sila članka, kao razlika pojedinačnih potencijala elektroda, jednaka je, sa $R = 8,32$ i $F = 96\,500$,

$$E = E_p - E_n = 1,87 + 0,000048 T \ln \frac{[\text{Pb}^{4+}]}{[\text{Pb}^{2+}]^2} \text{ (u voltima).}$$

Koncentracije iona Pb^{4+} i Pb^{2+} su mali brojevi nepristupačni izravnom mjerenju. Njihov omjer [prema jednadžbama (5) i (6)] zavisao je o koncentraciji sumporne kiseline, stoga su postavljene praktične formule koje daju zavisnost elektromotorne sile o gustoći elektrolita. Normalno je dovoljno tačna formula po Streinzau:

$$E = 1,85 + 0,917(d - 1),$$

gdje je d relativna gustoća elektrolita. U praksi često dostaje jednostavna empirijska formula

$$E = d + 0,84 \text{ (u voltima).}$$

Na temelju gore navedenih izvoda vidimo da elektromotorna sila olovnog akumulatora nije konstantna veličina nego se mijenja sa gustoćom elektrolita — ne vanjskoga koji možemo mjeriti, nego unutarnjeg (u elektrodama i tik do njih) koji ne možemo mjeriti. Proračun elektromotorne sile na temelju gustoće vanjskog elektrolita moguć je samo nakon duljeg mirovanja akumulatorskog članka, pošto se difuzijom izjednače unutarnji i vanjski elektrolit.

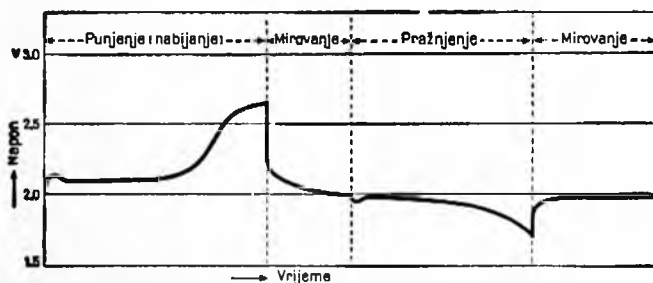
Napon na stezaljkama akumulatora izražen je slijedećim jednadžbama, prema tome da li se akumulator puni ili prazni:

$$\begin{aligned} \text{pri punjenju: } U &= E + IR_u, \\ \text{pri pražnjenju: } U &= E - IR_u. \end{aligned}$$

U ovim jednadžbama označuje: U — napon na stezaljkama, E — elektromotornu silu, I — jakost struje, R_u — unutarnji otpor akumulatora.

Za vrijeme punjenja i pražnjenja mijenja se elektromotorna sila u zavisnosti o gustoći unutarnjeg elektrolita, a isto tako mijenja se i unutarnji otpor koji je zavisao o površini i sastavu elektroda, njihovoj međusobnoj udaljenosti i o gustoći elektrolita.

Na temelju do sada navedenoga promatrat ćemo krivulju punjenja (nabijanja) i pražnjenja (izbijanja) olovnog akumulatora.



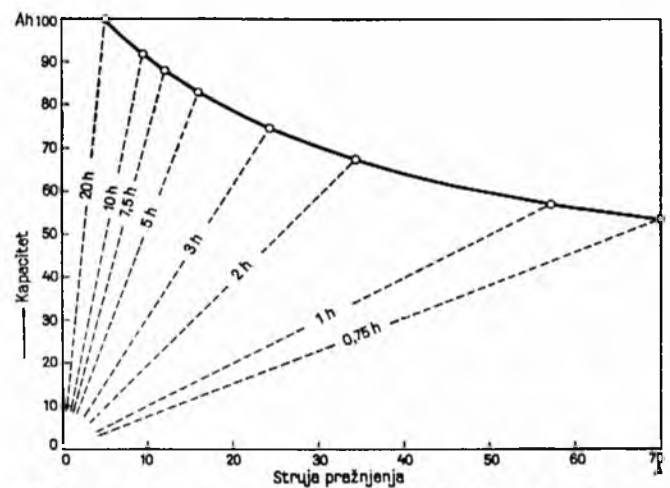
Sl. 1. Dijagram punjenja i pražnjenja olovnog akumulatora

Na početku punjenja napon akumulatora naglo se povećava, zbog naglog povećanja elektromotorne sile, što je posljedica brzog povećanja gustoće unutarnjeg elektrolita. Naglo povećanje elektromotorne sile prestaje čim započne difuzija, te se ona i snižuje zbog smanjenja gustoće unutarnjeg elektrolita do časa kada se uspostavi ravnoteža, a zatim se napon postepeno povećava do napona od 2,4 volta. Od ove vrijednosti napon se naglo diže do ~2,75 V (ovisno o jakosti struje punjenja). Napon akumulatorskog članka nije mjerodavan za napunjenost akumulatora nego jedino gustoća elektrolita. Ovo je razumljivo posmatra li se jednadžba

kemijskog procesa za punjenje akumulatora. Iz jednadžbe se vidi da za vrijeme punjenja elektrode primaju vodu, a oslobađaju kiselinu. Kiselina se može oslobađati dok god se na elektrodama još nalazi olovni sulfat; čim ovoga uslijed punjenja nestane, ne može se više oslobađati sumporna kiselina te elektrolit više ne mijenja gustoću. Prema tome je olovni akumulator napunjen kada tri uzastopna mjerenja gustoće elektrolita za vrijeme od dva sata daju istu vrijednost.

Struja koja se pušta kroz članak pošto je napunjen rastvara vodu te se razvija praskavi plin ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$). Uslijed toga s vremenom naraste gustoća elektrolita, pa se ovaj mora razrijediti dolijevanjem potrebne količine destilirane vode.

Kad se prekine punjenje, prestaje razvijanje plina i napon na stezaljkama naglo padne na ~2,2 V, jer nestaje unutarnjeg pada napona (IR_u) i napona rastvaranja vode. Uslijed difuzije koja se za vrijeme mirovanja nastavlja, napon se postepeno snižuje dok se koncentracije ne izjednače, a u tom času bit će napon jednak elektromotornoj sili (~ relativnoj gustoći elektrolita + 0,84). Na krivulju mirovanja nastavlja se u sl. 1 krivulja pražnjenja. U početku pražnjenja napon se najprije naglo smanjuje dok pad koncentracije između unutarnjeg i vanjskog elektrolita dosegne potrebnu razliku da može započeti difuzija. Čim započne difuzija, napon se povećava a zatim polagano pada. Što pražnjenje



Sl. 2. Ovisnost kapaciteta o jakosti struje pražnjenja olovnog akumulatora

dulje traje to napon više opada, a pri kraju pražnjenja napon se naglo smanjuje, čemu je glavni razlog smanjenje elektromotorne sile uslijed otežane difuzije i povećanja unutarnjeg otpora.

U času prekida pražnjenja napon naglo poraste jer nestaje unutarnjeg pada napona (IR_u), a zatim postepeno raste dok se koncentracije unutarnjeg i vanjskog elektrolita ne izjednače, a napon postane jednak elektromotornoj sili.

Kapacitet. Količina elektriciteta koju akumulator može dati ako se njime propisno postupa naziva se njegovim kapacitetom. Izražava se bilo u ampersatima (Ah, jakost struje u A puta vrijeme pražnjenja u satima — *ampersatni kapacitet*) ili u vatsatima (ampersatni kapacitet puta srednji napon pražnjenja — *vatsatni kapacitet*). Kapacitet akumulatora nije konstantna veličina nego je ovisan o jakosti struje pražnjenja. Što je struja pražnjenja veća to je kapacitet akumulatora manji. Ova pojava bit će jasna ako si predočimo fizikalne i kemijske pojave u akumulatoru za vrijeme pražnjenja, kako je to već ranije izloženo. Promjena kapaciteta istoga akumulatora uz razne jakosti struje i razna vremena pražnjenja mogu se razabrati iz sl. 2. Proizvođači navode vrijeme kroz koje treba prazniti akumulator da bi imao određeni kapacitet i nazivaju prema tome taj kapacitet (i odgovarajuću jakost struje) 1-satnim, 3-satnim, 5-satnim itd. Kapacitet istog olovnog akumulatora mijenja se i tokom vremena. Novi akumulator neće dati puni kapacitet, nego se ovaj tokom rada postepeno povećava dok ne postigne svoj maksimum (puni kapacitet), a zatim tokom daljnjeg rada postepeno opet pada.

Osim o struji pražnjenja i vremenu iskorišćavanja kapacitet olovnog akumulatora zavisi i o temperaturi elektrolita, gustoći elektrolita i o debljini pozitivnih elektroda.

Utjecaj temperature na kapacitet akumulatora u vezi je sa viskozitetom razrijeđene sumporne kiseline koja služi kao elektrolit. Kad se povisuje temperatura elektrolita, snizuje se njegov viskozitet, što pogoduje difuziji, pa se kapacitet povećava. Temperaturni koeficijent kapaciteta, tj. promjena kapaciteta za jedan stupanj promjene temperature, zavisi o jakosti struje pražnjenja. U praksi se računa uz srednje jakosti struje pražnjenja (5-satnu struju) i za temperature u granicama od 0° do +30°C sa temperaturnim koeficijentom od 1% za svaki stupanj.

Kapacitet olovnog akumulatora nije određen samo pražnjenjem na određenoj temperaturi, nego je određen i gustoćom elektrolita na početku pražnjenja. Po pravilu povećanje ili smanjenje kapaciteta iznosi ~3% za povećanje ili smanjenje relativne gustoće elektrolita za 0,01.

Kapacitet akumulatora određuje se tako da se akumulator prazni konstantnom jakosti struje do određenog minimalnog napona i ustanovi trajanje pražnjenja. Umnožak jakosti struje pražnjenja i trajanja pražnjenja daje kapacitet u ampersatima (Ah).

Pomnoži li se kapacitet u Ah sa srednjim naponom pražnjenja, dobije se kapacitet u vatsatima (Wh).

Stupanj iskorišćenja. Analogno dvjema vrstama kapaciteta razlikujemo dvije vrste stupnja iskorišćenja: ampersatno i vatsatno iskorišćenje:

$$\eta_{Ah} = \frac{Ah \text{ pražnjenja}}{Ah \text{ punjenja}}$$

$$\eta_{Wh} = \frac{Wh \text{ pražnjenja}}{Wh \text{ punjenja}}$$

Recipročnu vrijednost ampersatnog iskorišćenja nazivamo *faktorom punjenja*. Faktor punjenja od 1,15 kaže npr. da nakon pražnjenja akumulatora od 100 Ah treba akumulator puniti 115 Ah da bi se potpuno nabio. Gubitak količine elektriciteta u Ah pri punjenju nastaje uglavnom potkraj punjenja uslijed rastvaranja vode. Praktički treba računati s ampersatnim iskorišćenjem olovnog akumulatora od 0,83 do 0,90; ovim vrijednostima odgovara faktor punjenja od 1,10 do 1,20. Vatsatni stupanj iskorišćenja niži je od ampersatnog za faktor jednak odnosu srednjeg napona pražnjenja i srednjeg napona punjenja, a iznosi prema vrsti akumulatora 0,67 do 0,75.

Unutarnji otpor. Pri punjenju akumulatora ulazi električna struja na pozitivni pol, zatim prolazi dijelovima pozitivne elektrode (spojnicom, zastavicom, rešetkom, aktivnom masom i kiselinom koja se nalazi u porama), pa na vanjski elektrolit (i onaj što se nalazi u porama separatora među elektrodama) i konačno na negativnu elektrodu i njezine dijelove (analogne dijelovima pozitivne elektrode). Pri pražnjenju struja prolazi akumulatorom u suprotnom smjeru. Prema tome možemo unutarnji otpor podijeliti na tri dijela: otpor pozitivne elektrode, otpor negativne elektrode i otpor vanjskog elektrolita (ovdje se računa i otpor separatora). Unutarnji otpor svakog od navedenih triju dijelova mijenja se stalno kako pri punjenju tako i pri pražnjenju. Otpor elektroda povećava se sa količinom olovnog sulfata ($PbSO_4$) koji se stvara između čestica olovnog dioksida i spužvastog olova u elektrodama, dakle se povećava pri pražnjenju, a smanjuje se pri punjenju. Osim toga mijenja se koncentracija elektrolita u porama elektroda. Prilikom prolaza struje Joulcova toplina (I^2R_{in}) uzrokuje povišenje temperature. Starost elektroda također je uzrok promjene otpora elektroda.

Promjena otpora elektrolita proizlazi iz činjenice da se gustoća elektrolita za vrijeme punjenja povećava a za vrijeme pražnjenja smanjuje. Razrijeđena sumporna kiselina ima najmanji otpor kad joj je relativna gustoća 1,26, te je prema tome otpor elektrolita najmanji kad je akumulator potpuno napunjen, a pri pražnjenju raste.

Unutarnji otpor napunjenog akumulatora kreće se, prema vrstama elektroda, načinu ugradnje i duljini elektroda, u granicama od 0,1/C₅ do 0,2/C₅, pri čemu je sa C₅ označen 5-satni kapacitet akumulatora.

Utjecaj temperature. Isto tako kako temperatura elektrolita utječe na kapacitet (pražnjenje), utječe i na punjenje akumulatora. Što je viša temperatura elektrolita to je elektrolit pokretljiviji; na višoj temperaturi uspostavlja se niži sad koncentracije između nutarnjeg i vanjskog elektrolita te se smanjuje napon punjenja, a razvijanje plina nastupa kasnije nego na nižoj temperaturi.

Kako pri pražnjenju tako i pri punjenju dolazi do zagrijavanja uslijed Joulcove topline (I^2R_{in}). Povišenje temperature pri pražnjenju u većini slučajeva je neznatno (osim pri pražnjenju velikom jakosti struje). Pri punjenju nastaje dodatno zagrijavanje kad započne razvijanje plina (rastvaranje vode). Povišene temperature pri normalnom punjenju do potpune napunjenosti normalnog akumulatora kreće se približno u granicama od 10° do 12°C. Više će se zagrijati samo akumulatori sa sulfatiranim elektrodama i oni koji imaju kratki spoj.

Maksimalno dozvoljena temperatura akumulatora sa drvenim separatorima je 40°C. Na višoj temperaturi drveni separatori strdavaju uslijed kemijskog djelovanja (postaju prhki) i gube izolirajuće djelovanje. Više temperature (do 55°C) dozvoljavaju se samo kad su separatori od mikroporozne gume ili od plastične mase, ali se preporuča da se granica od 40°C ne prekoračuje ni u tom slučaju, jer dulji utjecaj više temperature uništava negativne elektrode i štetno utječe na pozitivne.

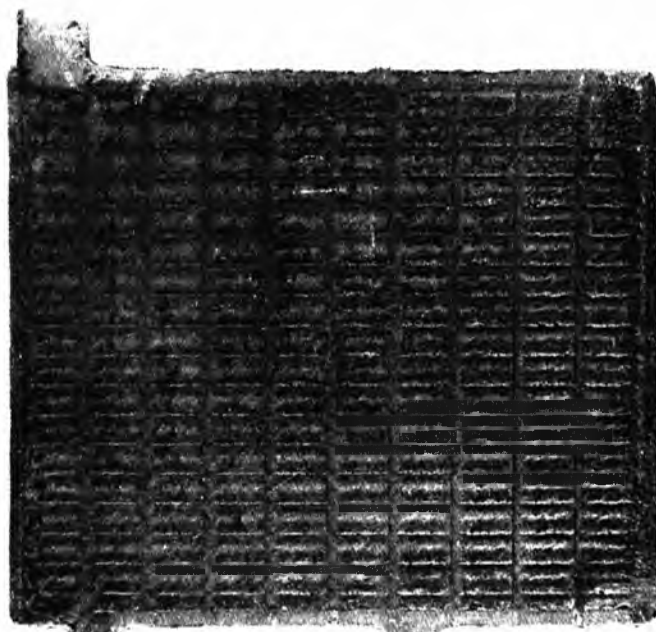
Samopražnjenje. Elektrode mirujućeg akumulatora, tj. uz otvoreni strujni krug, podložne su stalno nekom pražnjenju koje se naziva samopražnjenje. Gubitak kapaciteta punjenog akumulatora uslijed samopražnjenja bit će na normalnoj temperaturi ~1% dnevno; nakon duljeg mirovanja ovaj se postotak smanjuje, a na povišenoj temperaturi se povećava. Povećanje samopražnjenja nastaje i kad je elektrolit onečišćen metalima.

KONSTRUKCIJA OLOVNOG AKUMULATORA

Olovni akumulator (a tako i svaki drugi) sastavljen je od razno-polnih elektroda (*ploča*) uronjenih u elektrolit. Raznopolne elektrode su u članku olovnog akumulatora smještene naizmjenično tako da se pozitivna elektroda uvijek nalazi između dvije negativne; krajnje su ploče, prema tome, uvijek negativne. Broj ploča u akumulatorskom članku zavisen je o traženom kapacitetu jer je kapacitet upravno razmjeran površini elektroda. Sve ploče istog polariteta jednog članka, koje su međusobno povezane i imaju zajednički pol, zovu se *grupom ploča* (elektroda). Raznopolne elektrode unutar akumulatorskog članka odijeljene su jedne od drugih poroznim izolatorima (*separatorima*). Obje grupe ploča akumulatorskog članka zajedno sa separatorima tvore *elektrodni (pločni) paket*.

Pločni paketi akumulatora smješteni su s elektrolitom u podesnu posudu paralelepipednog oblika, koja je redovito zatvorena podesnim poklopcem s otvorima za ulijevanje i kontrolu elektrolita, za izlaz plinova i za prolaz polova.

Akumulatorski članci među sobom spojeni paralelno ili u seriji tvore *akumulatorsku bateriju*. Paralelno spajanje akumulatorskih članaka izbjegava se gdje god je to moguće, jer je povoljnije postići željeni kapacitet baterije člancima sa potrebnim brojem ploča određene površine. Spajanjem članaka u seriji postizava se traženi napon na stezaljkama akumulatorske baterije.



Sl. 3. Rešetkasta ploča

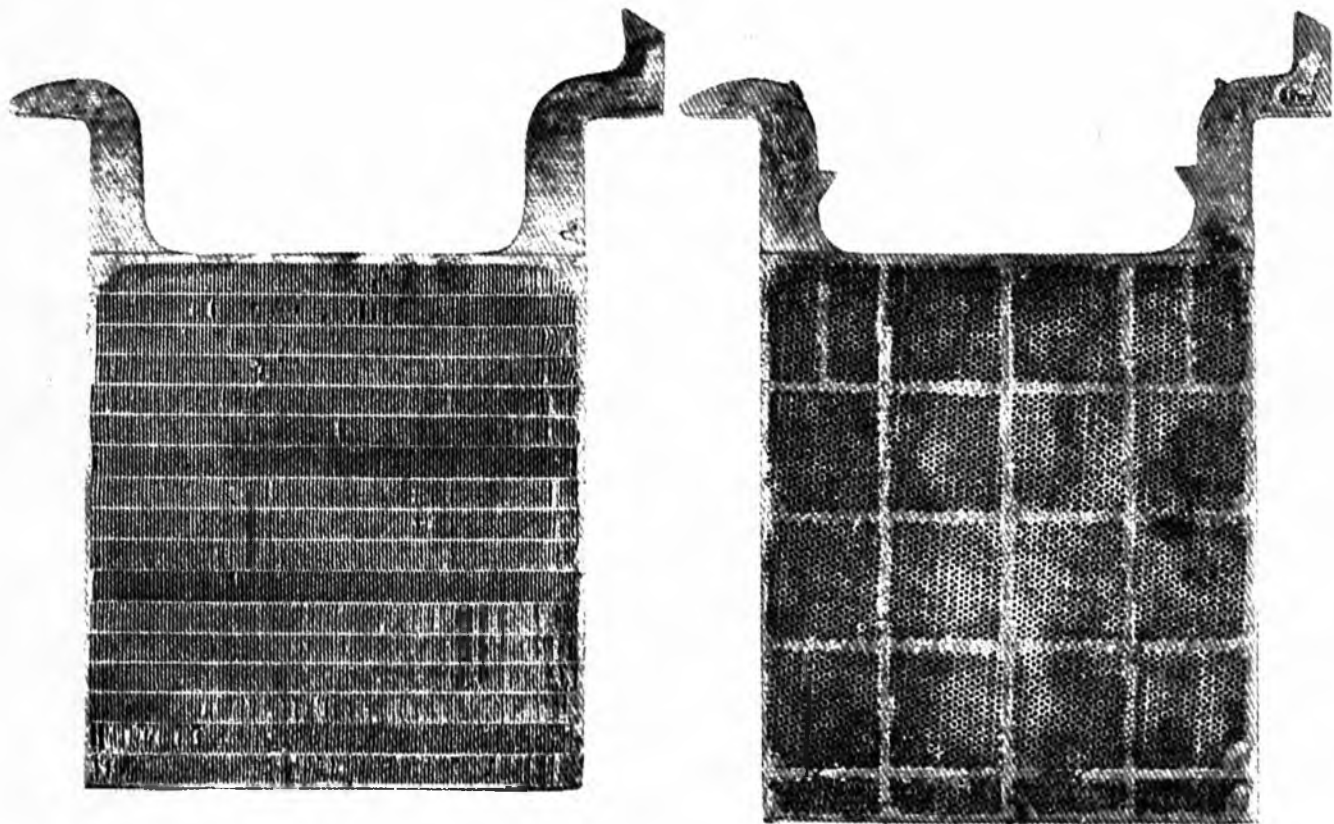
Ploče. I danas se akumulatorske ploče prave načelno na dva načina prema prvobitnim izumima Plantéa i Faurea: s aktivnom supstancijom dobivenom formiranjem iz materijala same ploče i s aktivnom supstancijom dobivenom formiranjem paste. U prvom slučaju ploče su napravljene od čistog mekanog olova, u drugome su nosači aktivne mase napravljeni od tvrdog olova, legure olova s antimonom. Ploče od olova s dodatkom do najviše 0,1% kalcija daju manje povoda samopražnjenju, duljeg su vijeka i troše manje struje kad se upotrebljavaju u baterijama koje su kao odbojnici stalno pod strujom bilo punjenja bilo pražnjenja. Kombinaciju ploča po Plantéu i Faureu predstavljaju pastirane ploče od mekog olova: u toku njihova rada aktivna masa umetnuta u obliku paste ispada iz ploče, ali se u međuvremenu sama rešetka ploče formirala u aktivnu masu.

Elektrode velike površine (Plantéove ploče) su ploče izlivenne od čistog mekanog olova, na kojima su raznim postupcima iz-

spriječe stezanje i očvršćavanje spužvastog olova, što bi član-ku smanjilo kapacitet i skratilo vijek života. Nekad su se kao olovni oksidi upotrebljavali isključivo kalcinirana gleda (PbO) i minijum (Pb_3O_4), danas se sve više upotrebljavaju tzv. nekalcinirani oksidi, dobiveni npr. međusobnim trljanjem olovnih kuglica u struji uzduha, pri čemu znatan postotak pulveriziranog olova ostane neoksidiran. Takvi «oksid» vrlo brzo reagiraju sa sumpornom kiselinom i lako se oksidiraju u prisutnosti vlage. Ploče ispunjene takvim pastama stoga se osuše do sadržaja vlage od 5-6% i onda se prije formiranja ostave da stoje na uzduhu kako bi se metalno olovo oksidiralo.

Pastirane ploče se odmah bilo oprezno osuše, bilo natope razrijeđenom sumpornom kiselinom ili šalju na formiranje.

Ploče se formiraju elektrolitskom oksidacijom i redukcijom u razrijeđenoj sumpornoj kiselini (d 1,050-1,150) ili otopini sulfata, pri čemu se pozitivne ploče prave anodama, a negativne



Sl. 4. Pozitivna elektroda velike površine (lijevo) i negativna kutijasta elektroda (desno)

radena rebra radi povećanja površine. Aktivna supstancija obrazuje se na ploči elektrokemijskim postupkom (formiranjem) direktno od olova, redovito u elektrolitu kojemu su radi ubrzanja procesa dodate tvari koje olovo nagriza (dušična kiselina, nitrati i dr.). Jezgra olovne ploče ostaje kao nosač aktivne mase. Tokom rada olovna se jezgra postepeno također pretvara u aktivnu masu, te je njezinom debljinom određen životni vijek članka. Takve se ploče upotrebljavaju u teškoj izvedbi kao pozitivne elektrode stacionarnih baterija, gdje mala težina nije toliko važna koliko trajnost i pouzdanost u pogonu.

Slične po djelovanju su *elektrode tipa Manchester*. To su debele ploče od tvrdog olova s okruglim otvorima u koje su utisnute «rozete» dobivene tako da se spiralno smota uska traka od valovitog mekog olovnog lima. Takve se elektrode proizvode samo još u Engleskoj i Americi.

Rešetkaste elektrode imaju kao nosač aktivne mase i za dovod i odvod struje rešetku od tvrdog olova, u koju je utisnuta aktivna masa. Pasta za rešetkaste elektrode pravi se redovito miješajući neki olovni oksid ili smjesu oksida sa sumpornom kiselinom, a pasti za negativne ploče dodaju se i male količine (ukupno oko 1%) nekih tvari koje se nazivaju *ekspanderi* (čada, barijev sulfat, drveno brašno, organski ekstrakti drva) i kojima je svrha da

katodama. Konac formiranja prepoznaje se po tome što ploče imaju jednoličnu boju: negativne sivu olova, a pozitivne smeđu olovnog dioksida. Ponekad se formiraju i elektrode skupljene u gotove elektrodne pakete.

Oklopljene elektrode. Aktivna masa ovih elektroda smještena je u nekoliko paralelno položenih cjevčica od izolacionog materijala. Za odvod i dovod struje služe unutar cjevčica centrički smještene žice od tvrdog olova koje su na gornjem kraju spojene olovnim mostom. Donedavna izrađivane su cjevčice od tvrde gume sa vrlo sitnim prorezima koji omogućuju pristup elektrolita aktivnoj masi. U najnovije vrijeme upotrebljavaju se, umjesto cjevčica od tvrde gume, cjevčice od izolirajućih masa koje propuštaju elektrolit (polivinilklorid + čarapice od staklene vune, cjevčice tkane od vlakana plastičnih masa itd.), pa se aktivna masa iskorišćuje mnogo bolje.

Poluoklopljene elektrode razvijene su poslije Drugog svjetskog rata u Americi kao kombinacija rešetkaste i oklopljene elektrode na taj način da se rešetkasta elektroda ovila zaštitnim propusnim slojem (staklene vune s perforiranom folijom od tvrde gume). Na taj način sprečeno je mehaničko trošenje aktivne mase (uslijed razvijanja plina) i povećan je životni vijek rešetkaste elektrode na preko dvostruko.

Oklopljene i poluoklopljene elektrode upotrebljavaju se kao pozitivne ploče akumulatorskih članaka i formiraju se na analogan način kao rešetkaste.

Kutijaste elektrode. Nosač aktivne mase ovih elektroda izrađen je od tvrdog olova u obliku dviju rešetaka s velikim otvorima, koje su s jedne strane prekrivene perforiranim olovnim limom. Nakon pastiranja rešetke jedna se o drugu zakuju, te se dobije elektroda sastavljena od mnogo zatvorenih kutijica. Ove elektrode služe kao negativne ploče i formiraju se tek u izgrađenom akumulatoru prilikom stavljanja u pogon.

Separatori su tanke pravokutne ploče, glatke ili s rebrima, od poroznog, električki nevodljivog materijala, koje se umeću između raznopolnih elektroda, kako bi se izbjegao metalni kontakt među njima (pri izvijačju ploča, obrazovanju dendrita itd.), a da se pri tom ne sprečava elektrolitičko provođenje struje. Razvoj tankih separatora omogućio je gradnju kompaktnih prenosnih članaka, sa malim razmacima među elektrodama.

Separatori se prave od drveta (ljuštenog ili piljenog, — najbolja je bijela kedrovina iz države Oregon, USA), od perforirane ili porozne gume, od mikroporoznih, perforiranih ili tkanih plastičnih masa (celuloznih, polivinilkloridnih, polistirenskih itd.), impregniranih tkanina i dr. Separatori redovito imaju s jedne strane rebra i s tom se stranom polažu na pozitivne ploče; time se svodi na minimum kontakt s oksidativnom masom i veća se količina elektrolita zadržava na pozitivnoj elektrodi, čiji se maksimalni kapacitet postizava pri pražnjenju samo ako postoji uz nju dovoljna zalihna iz koje se može nadoknaditi kiselina potrošena elektrodnom reakcijom.

Elektrolit olovnog akumulatora je razrijeđena sumporna kiselina velike čistoće. Ona, npr., u novom članku smije sadržavati najviše 0,012% željeza, 0,00005% arsena, 0,0005% antimona, 0,00002% mangana, 0,012% klora itd. Koncentracija kiseline izražava i mjeri se redovito relativnom gustoćom (d_4^{15}) i iznosi između ~ 27 i 38% po težini ($d = 1,200 \dots 1,285$). Kiseline male koncentracije zahtijevaju velike volume i lakše se smrzavaju na niskim temperaturama, kiseline velike koncentracije pogoduju samopražnjenju, naročito na povišenim temperaturama, i napadaju separatore i ploče. Iz toga slijedi da će elektrolit niže koncentracije imati po pravilu stacionarne baterije, baterije koje se prazne i pune u velikim razmacima vremena, prenosne baterije u tropima; najviše koncentracije će imati avionski akumulatori, koji treba da budu lagani i sigurni od smrzavanja. Relativna gustoća kiseline kontrolira se areometrom, smještenim u pipeti u koju se nasiše kiselina iz članka s pomoću gumenog balona.

Akumulatorske posude mogu sadržavati jedan ili više članaka. Za izradu posuda prenosnih baterija upotrebljavaju se staklo, tvrda guma, asfaltne kompozicije i plastične mase (naročito polistirenske i polieterske). Posude stacionarnih baterija često su od stakla, nekad i od porculana, a vrlo velike baterije imaju drvene posude obložene iznutra olovnom limom.

Elektrode se po pravilu vješaju u posudu na postranim zasticama ili stoje u njoj na prizmama od tvrde gume ili plastičnog materijala. Ispod elektroda ostavlja se mjesto za talog, tako da djelići aktivne mase koji tokom rada otpadaju s elektroda ne mogu uspostaviti kratki spoj između raznopolnih elektroda.

Poklopci članaka i baterija su od tvrde gume ili plastičnih masa, na prenosnim člancima su hermetiski zaliveni bitumenom.

Kroz njih neprodušno prolaze polovi članka, a osim toga imaju redovito još jedan otvor koji služi kao oduška, za kontrolu gustoće elektrolita i za dodavanje vode. Oduška se zatvara čepom na vijak, a može imati i ventil koji dopušta izlaz plinovima. Baterije za avione-lovce uređene su tako da elektrolit ne može iscuriti ni kad se postave naglavce.

PRIMJENA OLOVNIH AKUMULATORA

Prema svrsi upotrebe mogu se olovni akumulatori podijeliti na ove vrste: 1. akumulatori za rasvjetu i pokretanje automobila (u ovu grupu mogu se uvrstiti njima vrlo srodni akumulatori za avione i motorkotače); 2. akumulatori za električnu vuču (trakcioni akumulatori); 3. prenosni akumulatori za razne svrhe; 4. stacionarni akumulatori.

Akumulatorske baterije za rasvjetu i pokretanje automobila proizvode se za napon od 6, 12 i 24 V i za različite kapacitete od približno 20 do 200 Ah uz 20-satno pražnjenje. Od ovih akumulatorskih baterija traži se ne samo što veći 20-satni kapacitet po jedinici težine nego i velike jakosti struje potrebne za pokretanje, i to $I = 3/C_{20} A$ (sa C_{20} označen je 20-satni kapacitet) u trajanju od najmanje 5 min. i 50 sekundi. Radi postizavanja tih karakteristika članci ovakvih baterija sastavljeni su od pozitivnih i negativnih rešetkastih elektroda male debljine: uz isti kapacitet, o debljini elektroda ovisna je površina elektroda, a što je površina elektroda veća to će akumulatorski članak moći dati veću jakost struje.

Slični, čak još i oštiri uslovi za pražnjenje visokim jakostima struje traže se od avionskih akumulatorskih baterija, koje se izvode za napone od 12 i 24 V, s kapacitetom do 50 Ah.

Akumulatorske baterije za motorkotače izvode se za napon od 6 V s kapacitetom od 16 Ah. Ovi akumulatori, koji su ranije služili samo za rasvjetu, u novije vrijeme sve više poprimaju karakteristike akumulatora za pokretanje jer se pokretanje motorkotača sve više vrši na isti način kao pokretanje automobila.

Akumulatori za električnu vuču. Članci za ovu vrstu akumulatorskih baterija opremljeni su raznim vrstama elektroda, i to: a) pozitivnim elektrodama velike površine u vezi sa negativnim kutijastim elektrodama; b) pozitivnim oklopljenim elektrodama u vezi sa negativnim rešetkastim elektrodama; c) pozitivnim i negativnim rešetkastim elektrodama.

Akumulatorske baterije sastavljene od članaka sa pozitivnim elektrodama velike površine i negativnim kutijastim elektrodama upotrebljavaju se zbog velike težine (specifični kapacitet 5 do 6 Ah po kg težine) samo za specijalne svrhe. Uz ispravno održavanje životni vijek takvih članaka iznosi 1000 pražnjenja punog kapaciteta.

Akumulatorske baterije sastavljene od članaka sa pozitivnim oklopljenim elektrodama i negativnim rešetkastim elektrodama sve se više upotrebljavaju, pogotovo baterije u kojima su cjevčice od tvrde gume zamijenjene cjevčicama od druge plastične mase, čime je i težina članaka smanjena. Ovakvi članci može se računati da daju 8,2 do 10,2 Ah po kg težine i da imaju uz ispravno održavanje i jednokratno pražnjenje dnevni vijek od 1500 pražnjenja punog kapaciteta.

Akumulatorske baterije sastavljene od članaka sa pozitivnim i negativnim rešetkastim elektrodama najčešće su u upotrebi jer imaju najveći specifični kapacitet (10,7...14,5 Ah po kg težine). Vijek trajanja ove vrste članaka je uz klasičnu separaciju ~ 350 pražnjenja punog kapaciteta, a višestruka separacija separatorima od staklene vune produžava vijek trajanja na ~ 700 pražnjenja punog kapaciteta.

Akumulatorske baterije sastavljene od članaka sa pozitivnim i negativnim rešetkastim elektrodama najčešće su u upotrebi jer imaju najveći specifični kapacitet (10,7...14,5 Ah po kg težine). Vijek trajanja ove vrste članaka je uz klasičnu separaciju ~ 350 pražnjenja punog kapaciteta, a višestruka separacija separatorima od staklene vune produžava vijek trajanja na ~ 700 pražnjenja punog kapaciteta.

Akumulatorske baterije s opisanim vrstama članaka upotrebljavaju se za pogon elektrokolica, željeznica i brodova, a mogu se upotrijebiti i za druge svrhe kojima njihove karakteristike odgovaraju.



Sl. 5. Akumulatorski članak sa pozitivnim oklopljenim pločama. 1 posuda od plastične mase, 2 pozitivna grupa ploča, 3 negativna ploča, 4 prizme od tvrde gume, 5 polni most, 6 izolator, 7 limeni pokrov, 8 zaliveni poklopac članka, 9 čep, 10 brtvilo, 11 masa za zalijevanje, 12 polna matica



Sl. 6. Pozitivna poluoklopljena ploča

Specijalne izvedbe akumulatora za električnu vuču upotrebljavaju se za *podmorničke baterije*. Za ove svrhe upotrebljavaju se članci sa pozitivnim oklopljenim i negativnim rešetkastim elektrodama i članci sa pozitivnim i negativnim rešetkastim elektrodama. Članci sa pozitivnim oklopljenim elektrodama upotrebljavaju se zbog toga što su duga vijeka, ali za vrijeme Drugoga svjetskog rata upotrebljavali su se većinom članci sa pozitivnim i negativnim rešetkastim elektrodama, na uštrb životnog vijeka ali u korist većeg akcionog radiusa vožnje pod vodom. Osim na specijalnu izvedbu paketa elektroda osobita se važnost polaže na posude u koje se članci ovih akumulatora ugrađuju, jer moraju biti kadre da podnesu vrlo jake udarce. Dodatno osiguranje za slučaj da koja posuda prsne je gumena vreća u koju je unutar posude smješten paket elektroda i elektrolit. Ovakve akumulatorske baterije izrađuju se za napon prema električnom uređaju broda i sa kapacitetom do ~ 12 kWh uz 20-satno pražnjenje.

Prenosne akumulatorske baterije izrađuju se za napone od 2, 4, 6, 12 V i više, prema namjeni, i sa kapacitetom prema potrebi pogona. U pogledu elektroda koje se za ove akumulatora upotrebljavaju treba konstatirati da se prema određenoj svrsi upotrebljavaju sve ranije navedene vrste.

Stacionarne akumulatorske baterije služe za različite svrhe, npr. za rasvjetu gdje nema elektrifikacije, te generator stacionarno vrijeme opskrbljuje objekat električnom energijom i puni bateriju, a ostalo vrijeme preuzima opskrbu akumulatorska baterija; za uređaje koji ne smiju ostati bez električne energije, kao telefonske centrale, električne centrale, transformatorske stanice itd.

Za članke ovih baterija redovito se upotrebljavaju pozitivne elektrode velike površine u vezi sa negativnim kutijastim elektrodama ili negativnim rešetkastim elektrodama. Kad su kapaciteti manji (do 500 Ah), elektrode se ugrađuju u staklene posude koje se na izolatorima postavljaju na izolirane drvene stalke. Iznimno se u staklene posude ugrađuju elektrode baterije do kapaciteta od 1000 Ah u dva paralelno vezana članka.

Stacionarni članci većega kapaciteta, do ~ 20 kWh, ugrađuju se u drvene posude iznutra obložene limom ili u posude od tvrde gume i postavljaju se bez drvenog stalka. Drvene posude iznutra obložene olovnom limom sve manje se upotrebljavaju i nadomještavaju se posudama od tvrde gume (djelomično i posudama od polivinilklorida, zbog mnogo veće trajnosti).

U novije vrijeme stacionarne akumulatorske baterije manjeg kapaciteta izvode se sa pozitivnim i negativnim rešetkastim elektrodama radi uštede na težini, ali ovo ide na štetu trajnosti. Karakteristika je olovnog akumulatora da za vrijeme pražnjenja ne održava konstantni napon nego mu napon stalno pada, te je nakon ispražnjenja punog kapaciteta $\sim 10\%$ niži od početnog napona. Slično je i za vrijeme punjenja, samo sada napon članka konstantno raste i na kraju punjenja poprimi napon 35% viši od početnog napona. O tome treba voditi računa kad stacionarna baterija treba da održava približno konstantni napon. Da se to za vrijeme pražnjenja i punjenja postigne u granicama $\pm 1\%$, upotrebljava se dvostruka akumulatorska sklopka.

Stacionarne akumulatorske baterije smještaju se normalno u prostoriju koja s obzirom na izvedbu i zračenje mora odgovarati posebnim propisima. Podovi akumulatorskih prostorija treba da su izvedeni od materijala otpornog prema sumpornoj kiselini (asfalt otporan prema kiselinama). U samoj prostoriji ne smije biti kanalizacija niti kroz nju smiju prolaziti cjevovodi. Prostorija mora biti svijetla i zračna, a zidove i strop treba oličiti uljenom bojom otpornom prema kiselini. Priključni vodovi izvode se normalno od gole bakrene žice i moraju biti tako položeni da ne prelaze preko članaka (da se izbjegne da kisele pare koje se razvijaju prilikom punjenja baterije nagrize bakar i da kiselina s otopljenim bakrom pada u članke).

Rasvjeta u akumulatorskoj prostoriji smije biti samo električna, a sklopka za paljenje rasvjete mora se smjestiti izvan prostorije.

Provjetravanje prostorije treba predvidjeti tako da je za vrijeme punjenja moguća peterostruka izmjena uzduha. Ako se predviđa umjetna ventilacija, treba voditi računa o tome da se uzduh iz prostorije izvlači, a ne u nju uduvava, tako da je u samoj prostoriji uvijek mali vakuum koji sprečava da uzduh sa parama kiseline izlazi iz akumulatorske prostorije u susjedne prostorije i ošteti tamo smještene strojeve i aparate.

Stacionarne akumulatorske baterije montiraju se na mjestu rada iz sastavnih dijelova i zavaruju, tako da čine jednu cjelinu. Odstupanje od ovog načina montaže uobičajeno je sa baterijama do kapaciteta od ~ 1000 Ah, za koje se isporučuju gorivo zavareni paketi elektroda, te se članci spajaju zavrtnjima. Ovoj izvedbi prišlo se da bi pojedini vlasnici stacionarnih baterija mogli montažu provesti vlastitim osobljem i na taj način smanjiti troškove montaže. Prednost treba dati izvedbi bez zavrtnja, jer su oni često uzrok smetnjama u pogonu.

Životni vijek olovnog akumulatora. Velike promjene volumena aktivne mase prilikom punjenja i pražnjenja, difuzija i razvijanje plina prilikom punjenja predstavljaju jako mehaničko opterećenje za elektrode. Dodaje li se tome postepena korozija rešetaka i samopražnjenje, možemo tvrditi da su elektrode, a osobito pozitivna elektroda, podvrgnute jakom trošenju. Uslijed toga je životni vijek olovnog akumulatora ograničen. On se izražava brojem pražnjenja punog kapaciteta uz pretpostavku da se akumulator ispravno održava. Evo nekoliko primjera: članci s pozitivnim elektrodama velike površine podnesu ~ 1000 pražnjenja punog kapaciteta; članci sa pozitivnim oklopljenim elektrodama, ~ 1500 pražnjenja punog kapaciteta; članci s pozitivnim i negativnim rešetkastim elektrodama, ~ 350 pražnjenja punog kapaciteta; članci s oklopljenim pozitivnim rešetkastim elektrodama, ~ 750 do 1000 pražnjenja punog kapaciteta.

Akumulatori za rasvjetu i pokretanje automobila treba da, uz poseban režim, ciklus sastavljen od 5-satnog punjenja i 1-satnog pražnjenja izdrže najmanje 175 puta.

Punjenje akumulatorskih baterija. Akumulatorske baterije pune se samo istosmjernom strujom; nju daje mreža istosmjerne struje ili ispravljač, ako postoji samo mreža izmjenične ili trofazne struje.

Akumulatorska baterija priključi se na punjenje tako da se na pozitivni pol izvora struje spoji pozitivni pol baterije, a na negativni pol izvora struje spoji negativni pol baterije. Režimi punjenja akumulatorskih baterija koji se najčešće upotrebljavaju jesu: punjenje s konstantnom jakosti struje; punjenje s konstantnom jakosti struje do časa kad se počinje razvijati plin, a zatim konstantnim naponom; automatsko punjenje uz kontinuirano smanjivanje jakosti struje punjenja i automatskim iskopčavanjem na kraju punjenja; punjenje i pražnjenje odbojne (Puffer) baterije sa konstantnim brojem članaka (izvor struje i akumulatorska baterija paralelno su spojene sa potrošačem); trajno punjenje s konstantnim naponom; punjenje za održavanje (baterije su priključene na određeni napon i pune se samo tolikom jakosti struje da se kompenzira samopražnjenje; uslijed toga su svakog časa spremne za eksploataciju).

Posebna vrsta punjenja je »punjenje za izjednačenje« ili dopunjavanje nakon odmora, koje se provodi povremeno nakon normalnog punjenja. Svrha je ovoga punjenja da se povremeno napune i oni članci akumulatorske baterije koji su za vrijeme prethodnih normalnih punjenja iz bilo kojeg razloga zaostali, te se time osigurava da takvi članci ne bi pretrpjeli trajan kvar.

ALKALIČNI AKUMULATORI

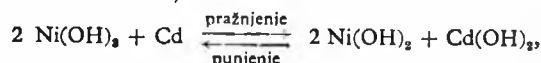
Aktivna masa pozitivne elektrode napunjenog alkaličnog sekundarnog članka je niklov hidroksid Ni(OH)_2 u prahu, kojemu su dodate fine ljuske metalnog nikla, da bi bolje vodio električnu struju.

Aktivna masa napunjene negativne elektrode je kadmij Cd (akumulator tipa Jungner) ili željezo Fe (Edisonov akumulator) u obliku praha, a može biti i mješavina obaju navedenih metala.

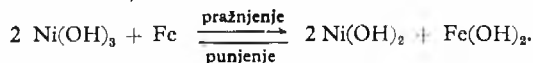
Elektrolit je 21%tna vodena otopina kalijeva hidroksida KOH, kojoj je dodato 50 grama litijeva hidroksida LiOH na litru. Gustoća elektrolita iznosi $1,20 \text{ g/cm}^3$ (1,24 za članke sa specijalnim sinterovanim elektrodama).

Teorija alkaličnog akumulatora. Kemijska zbivanja u alkaličnom akumulatoru u pojedinostima su još manje objašnjena nego zbivanja u olovnom akumulatoru. Teorije o tome iznijeli su Foerster, Roeber i Kammerhoff, zatim Glemser i Einerland. Najpodesnijim se smatra Kammerhoffovo objašnjenje, koje je prikazano ovim jednadžbama:

za članak nikal-kadmij:

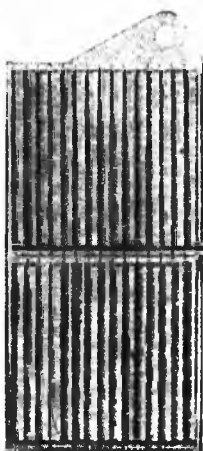


za članak nikal-željezo:



Kako se vidi iz jednadžbi, elektrolit ne sudjeluje u kemijskim reakcijama nego služi samo za prenošenje hidroksidnih iona. Stoga u alkalničnom akumulatoru koncentracija elektrolita i difuzija nemaju onu važnost što je imaju u olovnom akumulatoru. Pri pražnjenju se troše a pri punjenju stvaraju neznatne količine vode, te se uslijed toga tim procesima relativna gustoća elektrolita mijenja za ~ 0,02...0,03. Razlog je tome što se netopljivi hidroksidi nikla, kadmija i željeza pojavljuju s različitim stepenima hidratacije.

Elektrode. Aktivni materijali alkalinih akumulatora nalaze se u cjevčicama ili kesicama od perforiranog poniklovanog čeličnog lima koje su smještene u okvire (za cjevčice) ili rešetke (za kesice) od istog materijala. (Odatle naziv *čelični akumulator*). Cjevčice promjera 6,4 mm (1/4 in.) i duljine 114,3 mm (4 1/2 in.) služe za pozitivne ploče Edisonovih, a nekad i Jungnerovih akumulatora. Prave se tako da se trake poniklovanog perforiranog čeličnog lima spiralo smotaju; na njih su navučeni bešavni čelični prstenovi da se sprječiji prskanje cjevčica pri ekspanziji aktivne mase. Na jednoj ploči ima od 8 do 30 takvih cjevčica (za nominalni kapacitet 5 do 37,5 Ah).

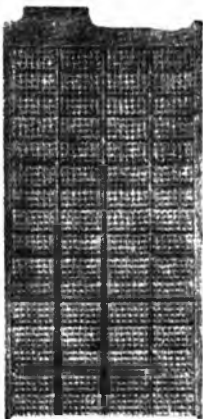


Sl. 7. Pozitivna ploča s cjevčicama čeličnog akumulatora

Kesice širine 1/2 in., debljine 1/8 in. i različite duljine (npr. 3 ili 2 1/2 in.) služe za negativne ploče Edisonovih akumulatora i za jedne i druge ploče Jungnerovih. Prave se također od perforiranih poniklovanih čeličnih traka i smještaju se u odgovarajuće otvore čeličnih rešetaka.

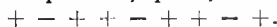
Posebna vrsta članaka tipa nikal-kadmij razvita je za vrijeme Drugoga svjetskog rata u Njemačkoj. Ploče su joj od sinterovanog poroznog nikla i dobivaju se termičkim rastvaranjem nikal-karbonila. Te ploče, zaštićene mrežom od nikalne žice, impregniraju se otopinama niklovih i kadmijevih soli i formiraju se elektrolizom u 25% tnoj otopini kalijeva ili natrijeva hidroksida na 100°C. Članci s takvim elektrodama imaju vrlo malen unutarnji otpor te se upotrebljavaju za akumulatora koji treba da podnesu velike udarne struje.

Konstrukcija alkalinih članaka sa čeličnim elektrodama (čeličnih akumulatora) slična je konstrukciji članka s olovnim elektrodama, ali u člancima sa čeličnim elektrodama grupe elektroda više na polnim provodnicima koji su izolirani od poklopca.



Sl. 8. Negativna ploča s kesicama čeličnog akumulatora

U člancima koji imaju pozitivne elektrode s cjevčicama a negativne s kesicama poredak ploča je isti kao u olovnom akumulatoru: - + - + -; u člancima kojima su i pozitivne elektrode s kesicama poredak je ploča;



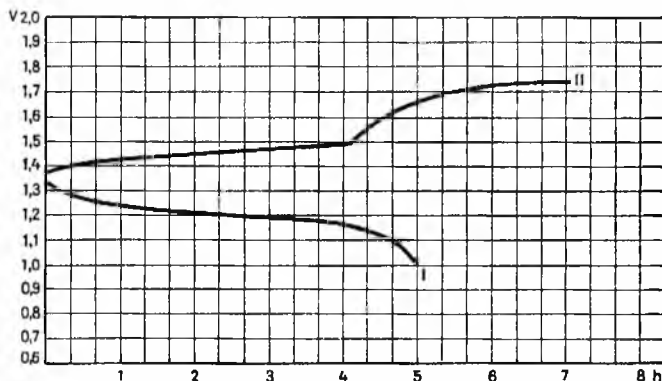
Za međusobno odjeljivanje raznopolnih elektroda služe profilni štapići, okrugli štapići, okvirni separatori i perforirani separatori od tvrde gume ili plastičnog materijala. U nekim slučajevima se paketi elektroda izoliraju od posude tankim folijama od plastičnog materijala. Posude i poklopci članaka izrađeni su od poniklovanog čeličnog lima. Dno i poklopac zavareni su sa plaštom posude. Polni provodnici prolaze kroz poklopac potpuno izolirano i tako su brtvljeni da kraj njih ne može da izlazi elektrolit. Poklopac ima i otvor koji je zatvoren ventilom, a služi za punjenje članka elektrolitom i za nadolijevanje elektrolita. Zadatak je ventila da sprečava prskanje elektrolita i pristup uzduha do elektrolita, jer se uz pristup uzduha u elektrolitu stvara kalijev karbonat, koji je loš vodič električne struje.

Tehničke osobine. *Napon.* Nazivni napon čeličnih članaka je 1,2 V. Napon mirovanja kreće se prema konstrukciji i izvedbi članka između 1,3 i 1,5 V. Napon mirovanja praktično nije zavisan o gustoći elektrolita, jer se kalijeva lužina elektrolita prilikom kemijske pretvorbe ne troši. Prilikom pražnjenja krajnji je napon niži za 0,2...0,4 V od početnog napona, i to zavisno o izvedbi članka. Treba ustanoviti da je ova razlika u procentualnom odnosu 2,5...3 puta veća nego za olovni akumulator. U početku punjenja kreće se napon članka s negativnim elektrodama od kadmija približno u granicama između 1,3 i 1,4 V, a napon članka sa željeznim negativnim elektrodama oko 1,6 V, kada je jakost struje punjenja jednaka jakosti struje 5-satnog pražnjenja. Napon na kraju punjenja bit će prema tipu članka 1,75...1,85 V.

Specifični kapacitet (5-satni) iznosi 15...25 Ah/kg za članke koji imaju pozitivne ploče s cjevčicama, a 12,5...22 Ah/kg za članke koji imaju pozitivne elektrode s kesicama.

Stupanj iskorišćenja. Ampersatno iskorišćenje je ~ 0,72, čemu odgovara faktor punjenja od 1,40. Ampersatno iskorišćenje članka koji imaju pozitivne elektrode s cjevčicama nešto je povoljnije, jer se po isteku nekog vremena elektrode naknadno formiraju. Faktor punjenja članka sa sinterovanim elektrodama iznosi 1,2. Vatsatno iskorišćenje različito je za razne izvedbe članaka i iznosi ~ 0,51 za članke s kesicama na pozitivnim pločama i željezom kao aktivnim materijalom na negativnoj elektrodi, 0,56 za članke s isto takvim elektrodama ali kadmijem kao aktivnim materijalom, 0,50 za članke s cjevčicama na pozitivnim pločama; ta vrijednost naraste na 0,55 uslijed naknadnog formiranja. Sve navedene vrijednosti vrijede uz punjenje i pražnjenje 5-satnom strujom.

Unutarnji otpor alkalinih članaka kreće se, prema izvedbi članka, u granicama između 0,1/C_a i 0,3/C_b, gdje se sa C_b označuje 5-satni kapacitet. Unutarnji otpor sinterovanih elektroda i nekih specijalnih izvedbi manji je od navedenog. Prema kraju



Sl. 9. Dijagram čeličnog akumulatora: I pražnjenje, II punjenje

pražnjenja unutarnji otpor raste. Jako se povećava unutarnji otpor i na niskim temperaturama.

Prilikom prolaza struje akumulator se grije. Za akumulator s pozitivnim elektrodama sa cjevčicama dozvoljena je maksimalna temperatura od +45°C, ostale izvedbe ne treba po mogućnosti da se zagriju iznad 35...40°C. Često prekoračivanje maksimalne temperature prouzročit će trajno smanjenje kapaciteta.

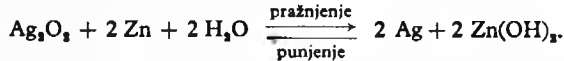
Samopražnjenje. Nikal-kadmijevi akumulatori koji miruju imaju samopražnjenje od ~ 50% kapaciteta za vrijeme od godinu dana. Nikal-željezni akumulatori gube kapacitet znatno brže, te izgube ~ 75% kapaciteta za vrijeme od 2 mjeseca. Ovi postotni gubici kapaciteta vrijede ako je temperatura elektrolita 20°C.

Životni vijek. Čelični akumulatori odlikuje se uslijed svoje konstrukcije dugim trajanjem. Životni vijek članka sa cjevčicama na pozitivnim pločama iznosi — prema opterećenju i načinu pogona — 3000...4000 pražnjenja punog kapaciteta, a članka s kesicama na pozitivnim pločama 1500...2500 pražnjenja punog kapaciteta. Elektrolit ne korodira elektrode, te je tako moguće gotovo neograničeno pohranjivati članke punjene elektrolitom. Alkalini članci ne štete uslijed preobilnog ili slabog punjenja, ali su zato vrlo osjetljivi prema čestom predubokom pražnjenju i prema visokim temperaturama.

Akumulator srebro-cink je alkalni akumulator čiji je industrijski razvatak počeo u USA poslije Drugoga svjetskog rata te

se poslije počeo proizvoditi po licenci i u drugim zemljama. Kako literatura o ovim akumulatorima još ne postoji, moguće je navesti samo one podatke koje daju proizvođačka poduzeća.

Prema navodima proizvođača «Yardney Electric Corporation», proces pražnjenja i punjenja zbiva se po ovoj jednadžbi:



Elektrolit ovoga akumulatora je kalijiska lužina relativne gustoće 1,40, zasićena cinkovim hidroksidom. Kalijiska lužina elektrolita ne sudjeluje aktivno u kemijskom procesu nego služi samo kao prenosnik, kao u čeličnim akumulatorima.

Napon pražnjenja tog akumulatora je gotovo konstantan, a iznosi uz 10-satnu struju 1,5 V. Ampersatni stupanj iskorišćenja mu je 90%, a vatsatni 75%.

Životni vijek mu je u laboratoriju 300, a u praksi sa specijalnim uređajem za punjenje 150 cikla punjenja i pražnjenja.

Kao prednosti ovih akumulatora navodi se: da imaju izvanredno velik specifični kapacitet, da zauzimaju malo mjesta i da za vrijeme pražnjenja daju jednoličan (gotovo konstantan) napon. Uslijed vrlo malog unutarnjeg otpora dozvoljavaju razmjerno velike jakosti struje pražnjenja.

Negativna strana ovih akumulatora je velika osjetljivost na napon punjenja, tako da se sigurno punjenje može provesti samo sa specijalnim ispravljačima koji ograničavaju napon (2,1 V) i koji omogućavaju da se puni svaki članak baterije posebno. Najkraće vrijeme za koje se akumulator može napuniti jest 10 sati, a normalno punjenje traje 15 sati.

Poduzeće «Yardney Electric Corporation» proizvodi u posljednje vrijeme pod imenom «Silcad» akumulatore srebro-kadmij, koji imaju navodno mnogo dulji životni vijek od akumulatora srebro-cink. Prema navodima proizvođača, ovi akumulatori dosižu u laboratoriju 3000 cikla punjenja i pražnjenja punog kapaciteta.

F. Tr.

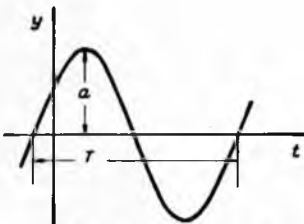
LIT.: W. Bernbach, Die Akkumulatoren, Berlin 1929. — C. Drotschmann, Bleiakumulatoren. Weinheim 1851. — G. W. Vinal, Storage batteries, New York 1954. — Witte u. Schule-Baldes, Blei- und Stahlakkumulatoren für Fahrzeugantrieb und Schiffsbetriebe, Wiesbaden 1957.

AKUSTIKA, nauka o zvuku. Pojave nastajanja, prenošenja i prijema zvuka iskorišćuju se u tehnici mjerenja i u upravljanju ili ostvarivanju tehnoloških procesa, a u arhitekturi uvjetuju kvalitet govora i muzike u prostorijama.

Dugo je vremena proučavanje zvučnih pojava bilo isključivo vezano za probleme muzike i muzičkih instrumenata. Tek XIX st. bilježi znatan napredak akustike kao grane fizike, koji je Rayleigh sazeo u dva sveska svoje *Teorije zvuka* (1877—78). Razvitak radiofonije i elektronike dvadesetih godina ovog stoljeća daje snažan podstrek istraživanjima iz oblasti akustike. Angažiraju se sredstva industrije radi pronalazača boljih aparatura za komunikacije (Bell Telephone Laboratories). Razvijaju se izvori ultrazvuka (P. Langevin) i iskorišćuju u kemiji, medicini, navigaciji, ispitivanju materijala, ribolovu. I arhitekti se služe akustikom (W. C. Sabine) kako bi postigli što bolje zvučne efekte u velikim dvoranama. Usporedo s usavršavanjem sprava za zapisivanje (gramofon, tonfilm, magnetofon) i reprodukciju muzike i govora (pojačala i zvučnici) raste i potreba za suzbijanjem i izoliranjem buke koja sve više ometa život u gradovima i industrijskim centrima (saobraća, strojevi, mlazni avioni).

Harmonijsko titranje. Zvukom se zove promjena pritiska, napona, pomaka čestice ili brzine čestice koja se (promjena) širi nekim elastičnim medijem.

Izvori zvuka su tijela koja titraju. Najjednostavnije titranje koje može izvoditi neko sitno tijelo jest *harmonijsko* ili sinusoidno titranje oko položaja ravnoteže (sl. 1); ono se može predočiti formulom:



Sl. 1. Harmonijsko titranje

$$y = a \cos\left(\frac{2\pi}{T}t + \varphi\right),$$

gdje znači y udaljenje ili *elongaciju* tijela od položaja ravnoteže, a najveće udaljenje ili *amplitudu*, T period titraja, t vrijeme, $\frac{2\pi}{T}t + \varphi$ *fazni kut*, φ početni

fazni kut. Fazni kut određuje

mijenu ili *fazu* titranja. Promije-

jeni li se fazni kut za 2π , titranje se vrati ponovo u istu fazu. Mjesto perioda titraja često se upotrebljavaju i *frekvencija* ν i *kružna frekvencija* ω , definirane relacijom:

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T}$$

Proučavanje harmonijskog titranja važno je stoga što ono jedino, za razliku od drugih tipova titranja, zadržava svoj oblik prilikom širenja kroz elastični medijum. Svako se drugo periodsko titranje uz to može po Fourierovu teoremu rastaviti na zbroj harmonijskih titranja čije se širenje može individualno pratiti i koja, sastavljena, daju rezultirajuće titranje u bilo kojoj tački sredstva.

Fourierov red glasi:

$$y = f(\omega t) = \frac{a_0}{2} + a_1 \cos \omega t + a_2 \cos 2\omega t + \dots + b_1 \sin \omega t + b_2 \sin 2\omega t + \dots,$$

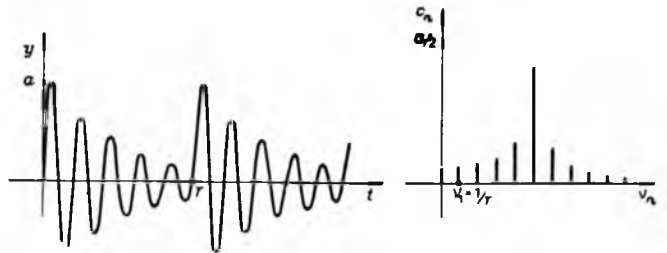
$$\text{gdje je } a_n = \frac{2}{T} \int_0^T y \cos n\omega t dt, \quad b_n = \frac{2}{T} \int_0^T y \sin n\omega t dt.$$

Članovi jednakih frekvencija mogu se zbrojiti, čime se red svodi na oblik:

$$y = f(\omega t) = \frac{c_0}{2} + c_1 \cos(\omega t + \varphi_1) + c_2 \cos(2\omega t + \varphi_2) + \dots$$

Frekvencije pojedinih članova reda (*harmonika*) jesu višekratnici osnovne frekvencije titranja koje prikazuje Fourierov red.

Amplitude pojedinih harmonika mogu se prikazati kao dužine u pravokutnom koordinatnom sistemu s frekvencijom kao



Sl. 2. Periodski pojav i njegov spektar

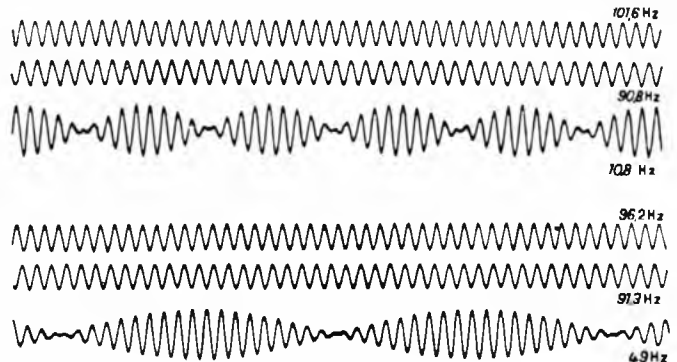
apscisom i amplitudom kao ordinatom. Takav sistem ekvidistantnih linija zove se *linijski spektar* analiziranog titranja (sl. 2). Spektar ne daje informacije o fazama pojedinih harmonika, a one često i imaju sporednu ulogu. Tako uho osjeća dva zvuka kao jednaka ako su im spektri jednaki, pa makar im se oblici titranja, uslijed različitosti faza, bitno razlikovali.

Graničnim prijelazom na neperiodeske pojave Fourierov red postaje integral, a linijski se spektar pretvara u kontinuirani.

Sastavljanje dvaju harmonijskih titranja istog pravca, jednakih amplituda, a neznatno različitih frekvencija daje titranje promjenljive amplitude (sl. 3) opisano formulom:

$$y = 2a \cos \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t \cos \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} t.$$

Frekvencija $\nu_1 - \nu_2$ zove se *frekvencija udara*. Njezinim mjerenjem može se precizno ustanoviti da li dva titranja imaju istu frekvenciju (za ugadanje oscilatora ili muzičkih instrumenata).



Sl. 3. Sastavljeno titranje s udarima

Sastavljanjem dvaju međusobno okomitih harmonijskih titranja komenzurabilnih frekvencija nastaju *Lissajousove figure*,