

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band III. Jahrgang 1873.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1873.

In Commission bei G. Franz.

Herr W. Beetz sprach:

„Ueber die Rolle, welche Hyperoxyde in der voltaschen Kette spielen.“

Vor einem Jahre habe ich eine, für therapeutische Zwecke bestimmte, Säule mit constantem Strom (wie man in der medicinischen Praxis statt „continuirlichem Strom“ zu sagen pflegt) beschrieben ¹⁾, deren Elemente wesentlich in derselben Weise zusammengesetzt sind, wie die von Leclanché eingeführten, deren Brauchbarkeit für verschiedene Zwecke sich so wohl bewährt hat. Sie unterscheiden sich von diesen vorzüglich dadurch, dass die porösen Diaphragmen fortgelassen sind, wodurch der ganze Apparat in eine sehr kleine Gestalt gebracht worden ist, und dass das Zink nicht amalgamirt wird, weil selbst kleine Quecksilbermengen, welche sich vom Zink lösen und über die negativen Erreger des Elementes verbreiten, der electromotorischen Kraft desselben bedeutend schaden. Da diese Säule eine ziemlich grosse Verbreitung gefunden hat, so interessirte es mich, die Umstände aufzusuchen, durch welche sie eine möglichst grosse Vollkommenheit erlangen könnte, und dadurch wurde ich auf die Untersuchung der Gründe geleitet, welchen die hohe electromotorische Kraft einer solchen, ein Gemisch von Braunstein und Kohle enthaltenden Combination zuzuschreiben ist. Leclanché selbst sowohl, als andere Beobachter haben diese Gründe zum Theil schon besprochen ²⁾; indess

1) Deutsches Archiv f. klinische Medicin. X. p. 119.

2) Leski Zeitschr. des deutsch. öst. Telegraphenvereins XIV. p. 147. Leclanché Mondes XIV. 532; Dingler pol. J. CLXXXVIII p. 96. J. Müller Poggend. Ann. CXL. p. 308.

scheint mir die Wirkungsweise des Braunsteins und die der Hyperoxyde überhaupt doch nicht vollständig klargelegt worden zu sein. Ich erlaube mir desshalb die Ergebnisse meiner Untersuchung hier mitzutheilen.

Für den praktischen Gebrauch wurden die Hyperoxyde zuerst von de la Rive ¹⁾ in die voltaschen Elemente eingeführt; und zwar experimentirte dieser Physiker sowohl mit Mangan-, als mit braunem Bleihyperoxyd. Die Hyperoxyde wurden in Gestalt eines feinen Pulvers fest um eine, in einer porösen Thonzelle aufgestellte Platinplatte gestampft, diese Zelle wurde dann in verdünnte Schwefelsäure gesetzt, in welche eine amalgamirte Zinkplatte tauchte. Das mit Braunstein gefüllte Element verlor sehr bald seine Wirksamkeit, das mit Bleihyperoxyd gefüllte zeigte dagegen eine grosse Constanz. In der Beschreibung der Versuche werden zwar die Umstände, welche die Wirksamkeit dieser Elemente so hervorragend erscheinen liessen, und welche theils in denselben, theils ausserhalb derselben zu suchen sind, in einer Weise durcheinander geworfen, welche bei der damaligen Unkenntniss des Ohmschen Gesetzes nicht Wunder nehmen kann; man erfährt aber doch aus dieser Beschreibung, dass de la Rive die Hyperoxyde statt der Salpetersäure, als depolarisirende Substanz in die Kette einführte. In derselben Absicht wurde später von Schwarz ²⁾ der Vorschlag gemacht, Kupfer- oder Kohlenplatten mit gepulvertem Braunstein zu bedecken.

Andererseits war schon durch ältere Versuche, namentlich durch die von Poggendorff ³⁾, Faraday ⁴⁾ Munck af Rosenschöld ⁵⁾ nachgewiesen worden, dass die Hyperoxyde in der Spannungsreihe stets ihre Stellung ganz am

1) Arch. de l'électr. 1843 p. 112 und 159.

2) Dingler pol. J. CLXXI. p. 463.

3) Okens Isis 1821 Heft 8 p. 705.

4) Exper. Res. 2012.

5) Poggend Ann. XXV. 46.

negativen Ende finden, wiewohl die Flüssigkeiten, für welche diese Spannungsreihen aufgestellt waren, bald Säuren, bald neutrale Salzlösungen waren. Die Hyperoxyde müssen demnach nicht nur als depolarisirende Körper, sondern auch als metallähnliche Electromotoren in der Kette Anwendung finden können. Eine solche Hyperoxydkette wurde zuerst von mir vorgeschlagen, und wurden von mir auch messende Versuche über deren electromotorische Kraft mitgetheilt ¹⁾. In meinem Element war ein derbes Braunsteinstück umgeben von einer durch Salpetersäure angesäuerten Lösung von übermangansaurem Kali, während als negatives Metall Kaliumamalgam in kaustischer Kalilösung angewandt war. Dies Element zeigte die höchste electromotorische Kraft, welche durch ein einfaches Element bis jetzt erzeugt worden ist, nämlich 3,02, wenn die electromotorische Kraft eines Daniellschen Elementes = 1 gesetzt wird. In ihm hatte ich dem Braunstein nur die Rolle des negativen Metalles zugetheilt, während als depolarisirende Substanz die Uebermangansäure wirken sollte.

Die Rolle nun, welche der Braunstein in den, ein Gemisch aus Braunstein und Kohle enthaltenden Elementen spielt, wird in den verschiedenen, über dieselben veröffentlichten Aufsätzen ganz verschieden aufgefasst. In der, von Leclanché selbst herrührenden Mittheilung ²⁾ wird zuerst eine feste Braunsteinplatte vorgeschlagen, und die Verwandtschaft dieses Materials zum Wasserstoff hervorgehoben; der Braunstein soll also als Erreger und Depolarisator dienen. Nur als Aushilfe wird erwähnt, dass man eine mit Braunsteinpulver umgebene Kohlenplatte substituiren dürfe. In der auszugsweisen Mittheilung dieses Artikels ³⁾ wird ausdrücklich ausgesprochen, das Element verdanke seine

1) Fortschr. d. Physik, darg. v. d. phys. Ges. z. Berlin 1847. p. 371.

2) Mondes XIV. 532.

3) Dingler pol. J. CLXXXVIII. 96.

hohe electromotorische Kraft zum grössten Theil der Kohle. Militzer¹⁾ sagt in seinem Bericht: das Mangansuperoxyd wird als electrolytischer Körper verwandt. J. Müller²⁾, der ebenfalls die vorhandenen Angaben unzureichend fand, um die Rolle, welche der Braunstein in den Leclanché-Elementen spielt, zu verstehen, stellte messende Versuche an; um zu sehen, ob der Braunstein überhaupt einen Einfluss auf die electromotorische Kraft habe, verglich er die Kraft eines Elementes, dessen poröse Zelle nur Kohlenstücke enthielt, mit der eines andern, in welchem die Kohle mit Braunstein gemischt war, und da er diese Kraft grösser fand, so schloss er, dass die Polarisation durch die Anwesenheit des Braunsteins theilweise aufgehoben sei. Auch Leclanché hat messende Versuche über die depolarisirende Wirkung des Braunsteins angestellt³⁾, die zu dem Resultat führten, dass bei Anwendung von fein gestossenem Manganhyperoxyd die electromotorische Kraft eines geschlossenen Elementes weit tiefer herabsinke, als bei Anwendung von grobgestossenem. Dabei wird ganz richtig hervorgehoben, dass der grosse Leitungswiderstand des feinen Pulvers bewirkt, dass sich der Wasserstoff auf der Kohlenplatte niederschlägt, statt sich durch die ganze Masse des Pulvers zu vertheilen.

Aber solche messende Versuche können über die in der Kette stattfindenden Vorgänge nur sehr ungenügenden Aufschluss geben, solange die electromotorischen Kräfte nach der Ohm'schen Methode gemessen sind. Je nach der Stromstärke, mit welcher man arbeitet, erhält man für diese Kräfte ganz verschiedene Werthe, nicht nur, weil die Polarisation mit verschiedener Stärke auftritt, sondern auch, weil sich die bei dieser Methode in Rechnung kommenden Widerstände in ganz unglaublicher Weise verändern. Ich werde weiter

1) Officieller österr. Ber. üb. d. Pariser-Industrierausst. 1867, p. 238.

2) Pogg. Ann. CXL. 810.

3) Zeitschr. d. deutsch-österr. Telegr.-Ver., a. a. O.

unten Gelegenheit haben, Beispiele hierfür beizubringen. Ich habe deshalb alle Messungen electromotorischer Kräfte sowohl, als innerer Widerstände nach der Compensationsmethode ausgeführt, mit Anwendung der von mir angegebenen Erweiterung derselben,¹⁾ und bin dadurch im Stande gewesen, die verschiedenen Veränderungen, welche die Elemente erleiden, von einander gesondert kennen zu lernen.

Bevor ich die Ergebnisse solcher Messungen mittheile, will ich einer anderen Versuchsreihe Erwähnung thun, durch welche der Ort ermittelt werden sollte, an welchem in den verschiedenen Combinationen die Producte der inneren Electrolyse austreten, d. h. für den vorliegenden Fall: einer Versuchsreihe, durch welche die Frage entschieden werden sollte, ob die Hyperoxyde nur als Sauerstoffentwickler, oder auch als negative Polplatte der Combination zu betrachten seien.

Durch den Boden eines Glasgefäßes wurde ein Platindraht eingeführt, welcher oben eine den ganzen Querschnitt, des Gefäßes ausfüllende horizontale Platinplatte trug. Diese wurde mit einer zwei Centimeter hohen Schichte des zu prüfenden Pulvers bedeckt; auf dieses wurde eine concentrirte Kupfervitriollösung gegossen, in welche von obenher eine horizontale Kupferplatte tauchte. Dann wurde durch den Apparat der Strom von 3 Meidinger'schen Elementen so lange geführt, bis der Kupferverlust an der Kupferplatte immer nahezu derselbe war. Da zeigten sich nun folgende Erscheinungen bei Anwendung verschiedener Pulver:

Platinschwamm: die Oberfläche ist mit einer ganz cohä-

1) Sitzungsber. d. k. bayer. Akad. d. Wiss., math.-phys. Cl., 1871, p. 8. — Sowohl in diesem Ber., pag. 7, Z. 12, als in Pogg. Ann. CXLII, pag. 576, Z. 10 v. u., muss stehen: $\frac{a' b'' - a'' b'}{a'' - a'}$ statt $\frac{a' b'' - a' b''}{a'' - a'}$.

renten Kupferplatte bedeckt; weder auf der Platinplatte, noch im Innern des Schwammes findet sich Kupfer.

Platinmohr: auf der Oberfläche sind nur Spuren von Kupfer vorhanden: dagegen ist das Innere ganz von feinen Kupferblättchen durchsetzt. Auf der Platinplatte vereinzelte Kupfertheilchen.

Hier hatte also der Platinschwamm als zusammenhängender metallischer Leiter fungirt; seine Oberfläche bildete die Electrode. Der Platinmohr besteht aus einander so wenig berührenden Theilchen, dass er fast gar keine metallische Leitung vermittelt. Ich habe schon früher auf diese geringe Leitungsfähigkeit der Pulver aufmerksam gemacht.¹⁾ Der Mohr spielte also die Rolle eines Systems von Zwischenplatten, deren entgegengesetzte Seiten jedesmal die beiden Electroden vorstellen.

Grobe Kohlenstücke (Gaskohle) verhalten sich ganz ähnlich dem Platinschwamm, feines Kohlenpulver dem Platinmohr, nur waren die im Innern des Pulvers befindlichen Kupfertheilchen mehr in der Gestalt einer Vegetation, welche von einzelnen Stellen der Platinplatte ausging, mit einander verbunden.

Grobe Braunsteinstücke: Auf der Oberfläche liegen vereinzelte Kupferbrocken; im Innern und auf der Platinplatte ist Kupferoxyd gebildet.

Feines Braunsteinpulver: Die oberen und mittleren Schichten enthalten weder Kupfer, noch Kupferoxyd; letzteres ist unmittelbar über der Platinplatte reichlich vorhanden.

Gemisch von Kohle und Braunstein: Die ganze Masse ist von Kupferoxyd durchsetzt. Ist die Kohle in groben Stücken vorhanden, so liegen auf der Oberfläche vereinzelte Kupferbrocken.

Hiernach ist vorauszusehen, dass sich fein vertheilter

1) Poggund. Ann. CXI, 619.

Braunstein allein am schlechtesten für die Elemente eignen wird, weil seine depolarisirende Wirkung auf die nächste Umgebung des Platins (bezüglich der Kohlenplatte) beschränkt bleibt. Größere Braunsteinstücke leiten schon besser, die Depolarisation findet in weiterem Umkreise statt. Zweckmässiger aber wird es sein, die Leitung zwischen den einzelnen Braunsteintheilchen durch grobes Kohlenpulver zu vermitteln, und überdiess sollte man denken, dass die günstigste Mischung die von grober Kohle und feinem Braunsteinpulver wäre, weil in einer solchen die grösste Braunsteinfläche sowohl für die Contacterregung, als für die Depolarisation in Thätigkeit käme; denn auch für die Grösse der primären Spannungsdifferenz ist hier die Oberfläche von Bedeutung, da man es nicht mit einer reinen Braunsteinkette zu thun hat, sondern auch Kohlentheile in directem Contact mit der Leitungsflüssigkeit stehen. Die oben erwähnte Erfahrung scheint dem aber zu widersprechen; mit zunehmender Feinheit des Braunsteinpulvers soll seine depolarisirende Kraft abnehmen. Hierüber geben nun meine Messungen der electromotorischen Kräfte und inneren Widerstände Aufschluss.

Um die electromotorische Kraft eines Elementes nach der Compensationsmethode zu erfahren, muss ich zunächst den inneren Widerstand in der compensirenden Batterie kennen. Als solche dient mir ein für allemal eine zweipaarige Daniell'sche Säule mit doppelten Thondiaphragmen. Hierdurch bin ich im Stande, die Flächen des amalgamirten Zinks recht rein und die Kraft der Elemente ($= 2 d$) äusserst constant zu halten. Von Zeit zu Zeit wird während des Arbeitens mit diesen Elementen die verdünnte Säure der Zwischenzelle ausgehoben und durch neue ersetzt. Diese Kraft $2 d$ wird nun durch zwei Compensationen mit der Kraft D des früher von mir beschriebenen Daniell'schen Elementes verglichen, welches aus zwei getrennten, durch ein Heberrohr mit einander verbundenen Gläsern besteht, deren

eines einen Kupfercylinder und Kupfervitriollösung, das andere einen amalgamirten Zinkcylinder und verdünnte Schwefelsäure enthält. Durch diese Vergleichung erfahre ich das Verhältniss $\frac{D}{d}$, das mit geringen Schwankungen = 1,05 gefunden wird. Der für w gefundene Werth gilt für eine ganze Versuchsreihe, muss aber von Zeit zu Zeit (etwa alle Stunde) neu bestimmt werden. Endlich wird für die fragliche Combination nur eine Compensation mit der Batterie 2 d vorgenommen, so dass kleine Schwankungen in der Beschaffenheit derselben nicht auch auf die Bestimmung von w von Einfluss werden können. Eine solche Messung ist dann in wenigen Secunden vollendet. Bezeichnet nun b den Widerstand des ganzen Compensators einschliesslich der dem Hauptdrahte in jedem einzelnen Falle hinzugefügten Widerstände, a den Widerstand des durch den Schlitten abgeschnittenen Stückes, wenn das Element D compensirt wird; dagegen b_1 und a_1 die entsprechenden Widerstände, wenn das Element x compensirt wird, so hat man:

$$x = \frac{(b + w) a_1}{(b_1 + w) a} D.$$

In den meisten Fällen kann man die am oberen oder unteren Ende des Compensators hinzugefügten Widerstände so wählen, dass $b = b_1$ wird; dann braucht w gar nicht berechnet zu werden, und es genügen zwei Messungen zur Ermittlung des Verhältnisses $\frac{x}{D}$. Im Folgenden soll D immer als Einheit der Kraft gelten.

Zunächst untersuchte ich die electromotorischen Kräfte zweier Elemente, deren jedes einen amalgamirten Zinkcylinder in Zinkvitriollösung enthielt, während das negative Metall des einen durch ein festes Braunsteinstück, das des anderen durch ein festes Gaskohlenstück ersetzt war. Diese Kräfte waren für



	Kohle.	Braunstein.
Offen	1,11	1,48
$\frac{1}{4}$ Stunde geschlossen . .	0,03 ¹⁾	0,34
10 Minuten offen	0,39	1,42

Die Braunsteinkette überwiegt also schon durch ihre primäre electromotorische Kraft im Verhältniss 4:3 über die Kohlenkette. Bei der (ohne Einschaltung eines äussern Widerstandes vorgenommenen) Schliessung wird die Kohlenkette sehr stark polarisirt, und erholt sich nur wenig wieder, während die Braunsteinkette nach ihrer immerhin ziemlich bedeutenden Schwächung fast bis zu ihrer alten Kraft zurückkehrt.

Auch bei den folgenden Versuchen wurden feste Kohlen- und Braunsteinstücke, aber nur eine Flüssigkeit, Salmiaklösung, angewandt. Die Kräfte waren für

	Kohle.	Braunstein.
Offen	1,22	1,51
3 Min. mit 100 Q. E. geschlossen	0,73	1,10
$\frac{1}{4}$ Min. offen	0,80	1,48
3 Min. ohne Widerstand geschlossen	0,03	0,75
$\frac{1}{2}$ Min. offen	0,39	1,48
Beide Elemente hinter einander		
3 Min. mit 100 Q. E. geschlossen	0,40	—0,05
2 Min. offen	0,49	1,50

Nach diesen Versuchen ist es also allerdings der Braunstein, dem sowohl die hohe electromotorische Kraft, als auch die schnelle und vollständige Regeneration derselben zuzuschreiben ist, wenn sie durch Polarisation geschwächt war; aber die Kraft des Braunsteinelementes wird von der

1) Die Messungen bei geschlossener Kette werden wie die übrigen mit Hilfe des Federschlüssels ausgeführt, welcher eine dauernde, nur im Momente der Messung zu lösende Schliessung des Stromes gestattet. Vergl. Edelmann, Carls Repert. VIII. Hft. 5.

[1873, 1. Math.-phys. Cl.]

des Kohlenelementes gänzlich überwunden, wenn beide hinter einander, also mit gleichem Widerstande und bei gleicher Stromstärke verbunden sind. Die schlechte Leitungsfähigkeit des Braunsteins kann also unter Umständen der Kette geradezu zum Schutze gereichen.

Es fragt sich weiter, welche Veränderung die Natur der untersuchten Ketten erfährt, wenn man die Materialien in Pulverform anwendet. Die Elemente bekamen die in meiner Batterie übliche Gestalt, d. h. die eines Reagenzglases, in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzt ist, der mit dem zu untersuchenden Pulver bedeckt wird. Das Glas wird dann mit Salmiaklösung gefüllt, in welche der Zinkstab eingesenkt wird. Die Materialien wurden bald als feines Pulver, bald in linsengrossen Stücken angewandt. Die Angaben beziehen sich zwar auf bestimmte einzelne Elemente, die zufällig kurz hinter einander untersucht wurden; indess gaben andere Exemplare derselben Combinationen nahezu dieselben Resultate.

	Platindraht unbedeckt.	Feine Kohle.	Grobe Kohle.	Feiner Braunstein.	Grober Braunstein.	Kohle fein. Braunst. fein.	Kohle grob. Braunst. grob.	Kohle grob. Braunst. fein.	Kohle fein. Braunst. grob.
Offen	1,15	1,01	0,80	1,42	1,46	1,36	1,35	1,25	1,32
Jedes Element einzeln									
3 Min. m. 3000 Q. E. geschl.	0,22	0,76	0,63	0,32	0,31	1,22	1,01	1,19	1,16
1 Min. offen	0,46	0,82	0,64	0,19	1,23	1,32	1,20	1,21	1,27
3 Min. m. 400 Q. E. geschl.	0,18	0,62	0,57	0,26	0,23	0,75	0,76	0,95	0,91
1 Min. offen	0,43	0,75	0,64	1,18	1,40	1,26	1,19	1,12	1,19
3 Min. m. 100 Q. E. geschl.	0,08	0,47	0,45	0,20	0,13	0,35	0,35	0,97	0,77
1 Min. offen	0,38	0,51	0,56	1,08	1,30	1,37	1,06	1,14	1,22
Jedes Element stark durchgeschüttelt	—	0,85	0,79	1,47	1,45	1,35	1,22	1,27	1,21

Diese Zahlen führen in Bezug auf den Einfluss der Feinheit der Pulvers auf die Grösse der Polarisation zu einem

ganz anderen Schlusse, als die von Leclanché gefundenen. Zunächst ersieht man aus ihnen, dass sich pulverisirte Kohle sehr ähnlich verhält, wie feste Kohlenstücke; dann, dass pulverisirter Braunstein den festen Braunsteinstücken weit nachsteht. Selbst bei Einschaltung grosser Widerstände wird er, fein oder grob gepulvert, sehr stark polarisirt, da die Depolarisation (wegen der schlechten Leitungsfähigkeit des Materials) nur in der Nähe des Platindrahtes vor sich geht. Die Depolarisation findet beim grobgepulverten, also besser leitenden Braunstein immer noch besser statt, als beim feinen Pulver. Ein mässiges Heruntergehen der electromotorischen Kraft während des Schlusses und eine hinreichende Regeneration nach der Oeffnung findet nur bei den Gemischen aus Kohle und Braunstein statt. Die für diese Gemische oben gegebenen Zahlen sind aber wieder desshalb trügerisch, weil die Polarisation wegen des verschiedenen inneren Widerstandes der Elemente bei sehr verschiedener Stromstärke erfolgt war. Deshalb wurden vier solche Gemische bei gleicher Stromstärke, d. h. hintereinander verbunden, untersucht.

	feine K. feiner B.	grobe K. grober B.	grobe K. feiner B.	feine K. grober B.
offen	1,38	1,30	1,28	1,39
$\frac{1}{2}$ Stunde m. 500 Q.E.				
geschlossen	—0,12	0,64	0,98	—0,02
desgl. m. 100 Q.E. .	—0,15	0,35	0,59	—0,02
desgl. ohne Widerst. .	—0,15	0,12	0,49	—0,02
5 Min. offen	0,78	0,54	0,90	—0,01
10 Min. „	1,00	0,70	0,90	0
3 Stunden offen . .	1,39	1,23	1,20	1,30.

Hiernach zeigen sich alle Elemente, welche feines Kohlenpulver enthalten, als unbrauchbar. Die Mischung aus feiner Kohle und feinen Braunstein erholt sich zwar am schnellsten

und vollkommensten wieder, weil das Braunsteinpulver am weitesten ausgebreitet ist, aber wegen des grossen Widerstandes des ganzen Gemisches findet auch bei ihm während des Stromschlusses eine solche Polarisation statt, dass die primäre electromotorische Kraft ganz überwunden wird. In den Elementen, welche grobes Kohlenpulver enthalten, wird der Braunstein unaufhörlich in gut leitende Verbindung mit dem Zuleiter (dem Platindraht) erhalten, und wirkt deshalb auch während des Stromschlusses mit allen, nicht nur mit den dem Platin benachbarten Theilen. Hier nun hat der fein pulverisirte Braunstein erst Gelegenheit, seine Ueberlegenheit über den grob gepulverten zu zeigen: die electromotorische Kraft sinkt während des Stromschlusses nicht sehr weit hinab, und wird auch bis zu einer brauchbaren Höhe wieder hergestellt. Freilich ist diese Höhe, sowie auch die ursprüngliche electromotorische Kraft dieser Combination nicht die grösste; aber man wird gern diese kleine Einbusse ertragen, und dafür die grosse Constanz der Elemente erkaufen. Ausserdem sind die Proben, denen die Elemente in der letzten Versuchsreihe ausgesetzt wurden, solche, denen sie in der Praxis nicht leicht unterworfen werden.

Das Ergebniss dieser vergleichenden Versuche ist also, dass ein Gemisch aus grober Kohle und feinem Braunstein die günstigsten Resultate liefert, weil in ihm dem Braunstein am meisten Gelegenheit geboten wird, sowohl als Electromotor, wie als Depolarisator zu wirken.

Ich habe auch die Widerstände einiger Combinationen bestimmt, um dadurch die Irrthümer, welche durch die, nach der Ohm'schen Methode ausgeführten, Messungen entstehen müssen, verständlich zu machen. Zu dem Ende bediente ich mich entweder zweier hintereinander verbundener Elemente der zu prüfenden Art als compensirender Batterie, um durch zwei verschiedene Compensationen des Daniell's-

schen Elementes D ihren Widerstand auf die von mir angegebene Art zu ermitteln; oder ich machte nur eine Compensation dieser Art, bestimmte die electromotorische Kraft der beiden Elemente $= 2E$, und suchte dann aus der Gleichung $2E = \frac{b+w}{a}$ den Werth von w . Derselbe wird ein wenig zu klein ausfallen, weil die Kraft der compensirenden Kette immer etwas zu klein gefunden wird; aber man vermeidet bei dieser Methode die Veränderungen, welche bei einer Schliessung mit verändertem Widerstande die Kraft der compensirenden Säule sogar während des kurzen Schlüsselschlusses erfahren kann. Die Widerstände fand ich für je 2 Elemente von

	feiner Kohle	feinem Braunst.	grob. Kohle fein.Brst.	feiner K. grob.Br.
Durch zwei Compensationen	67	213	62	147
Durch eine Compensation .	67	198	60	145
Nachdem die 4 Elem. hinter- einander mit 500 Q. E. $\frac{1}{2}$ St. geschlossen gewesen u. dann 1 St. offen waren . . .	74	440	66	161

Diese ungeheure Widerstandsveränderung im feingepulverten Braunstein allein macht fast jede Messung an den damit gefüllten Elementen illusorisch; dagegen ist an den grobe Kohle und feinen Braunstein enthaltenden der Widerstand weder von vornherein unverhältnissmässig gross, noch wächst er auch durch den inneren chemischen Process in einer Weise, welche der practischen Anwendung solcher Elemente entgegenströmt, namentlich in meiner Batterie, welche das Vorhandensein grosser äusserer Widerstände voraussetzt.

Alle vorstehenden Versuche sind mit Salmiaklösung als Leitungsflüssigkeit angestellt. Warum gerade diese so vortheilhaft wirkt, hat Leclanché nicht weiter untersucht. Ich habe eine grosse Anzahl anderer Flüssigkeiten an ihre Stelle gesetzt; mit keiner wird aber eine so grosse electromotorische

Kraft und solche Constanz erreicht. Es ist möglich, dass auch die Auflöslichkeit des sich durch Reduction des Braunsteins bildenden Manganoxys im Salmiak nützlich wirkt; jedenfalls fand ich immer in der Leitungsflüssigkeit gebrauchter Elemente Mangan aufgelöst. Aber andere Ammoniaksalze ergaben immer geringere Kräfte, so dass kein Grund vorhanden ist, in der Praxis von der hergebrachten Salmiaklösung abzugehen.

Da das erste Exemplar meiner Batterie jetzt über 13 Monate alt ist und in dieser Zeit vielerlei oft ziemlich anstrengende Arbeit hat verrichten müssen, so war es mir von Interesse, jetzt einige Messungen an ihm vorzunehmen. Das Aussehen der Elemente ist ein ziemlich unerfreuliches; die Zinkstäbe sind mit einer weissen Masse bedeckt, über welche Priwoznik¹⁾ nähere Angaben gemacht hat. Es scheiden sich zuerst Krystalle von Chlorzinkammonium aus, welche durch den Einfluss des Wassers basisches Chlorzink absetzen. Einige Elemente zeigten wenig von diesem Absatz und ich fand ihre Kraft bezüglich $= 1,31$ und $= 1,28$. Das am schlechtesten aussehende Element hatte nur die Kraft $0,99$; als der Zinkstab durch oberflächliches Abkratzen gereinigt wurde, ging die Kraft auf $1,20$ hinauf, und als der Flüssigkeit einige Tropfen Salzsäure zugesetzt und dann die Braunsteinmischung mit der Flüssigkeit durcheinander geschüttelt wurde, erhielt das Element die Kraft $1,32$. Es ist also sehr leicht, eine sehr herabgekommene Batterie wieder in guten Stand zu versetzen; Hinzufügung von etwas Braunsteinpulver dürfte auch anzurathen sein.

Wenn nun aus dem Vorigen hervorgeht, dass die Theilchen des Hyperoxydes, wenn sie möglichst kräftig wirken sollen, untereinander in metallisch leitender Verbindung stehen (d. h. selbst die Erregerplatten repräsentiren), ausserdem

1) Poggend. Ann. CXLII. p. 467.

aber fein vertheilt sein müssen, um möglichst gut zu depolarisiren, so wird man sofort wieder auf die Anwendung des Bleihyperoxyds an Stelle des Braunsteins zurückgeführt. Ich habe zahlreiche Versuche mit dieser sehr gut leitenden, stark erregenden und stark depolarisirenden Substanz in Elementen, welche die in meiner Batterie gebrauchte Gestalt hatten, angestellt. Aber nur drei solche Combinationen verdienen erwähnt zu werden: die mit verdünnter Schwefelsäure, mit Salpeterlösung und mit Sodalösung gefüllten. Da für therapeutische Zwecke Säuren aus den Apparaten möglichst fernzuhalten sind, so habe ich zuerst nur die beiden letzten Combinationen mit Braunsteinelementen verglichen.

	Grobe Kohle, Grob.Br.	Grobe K. Fein.Br.	Bleihyperoxyd mit Salpeterlös. Sodalös.	
Offen	1,32	1,26	1,56	1,48
Alle Elemente hinter- einander $\frac{1}{2}$ St. mit				
500 Q. E. geschl. .	0,34	0,54	1,29	0,54
5 Min. offen . . .	0,67	0,81	1,42	1,25
$\frac{1}{2}$ St. ohne Wider- stand geschl. . . .	—0,06	0,34	1,08	0,70
5 Min. offen . . .	0,35	0,53	1,29	1,25

Die Bleihyperoxydelemente sind also den Braunsteinelementen bei so grossen Stromstärken weit überlegen; ihre Kraft sinkt nicht weit hinab, und hebt sich sehr stark wieder. Aber jedes dieser beiden Elemente hat einen Fehler: das mit Natriumcarbonatlösung gefüllte hat einen sehr grossen Widerstand (590 Q. E.); das mit Salpeterlösung gefüllte hat zwar von vornherein einen Widerstand, der es für electrotherapeutische Zwecke noch ganz brauchbar erscheinen lässt (102 Q. E.); durch die Einwirkung des Zinks auf die Lösung bildet sich aber salpetrigsaures Kali und Zinkhydroxyd, welches sich auf das Bleihyperoxyd als poröses Diaphragma niederschlägt. Auf die electromotorische Kraft bleibt das zwar ohne Einfluss, denn ein solches Element, das ein

Vierteljahr lang zusammengestellt gewesen war, zeigte, als der Zinkstab gereinigt worden war, wieder die Kraft 1,41; sein Widerstand war aber so gewachsen, dass eine Hinzufügung von 400 Q. E. die Stromstärke fast gar nicht änderte, so dass die Widerstandsmessung ganz unmöglich wurde. Wenn man die Salpeterlösung gleich durch salpetrigsaures Kali ersetzt, so vermeidet man zwar die Abscheidung des Zinkhydroxyds, aber die electromotorische Kraft ist eine viel geringere.

Das dritte Bleihydroxydelement musste natürlich, der sauren Leitungsflüssigkeit wegen, einen amalgamirten Zinkstab erhalten. Zur Messung seiner electromotorischen Kraft brauchte ich drei compensirende Daniell-Elemente. Bei seiner Vergleichung mit den beiden anderen Bleihydroxydelementen erhielt ich folgende Zahlen:

	Bleihydroxyd mit Schwefelsäure. Salpeter. Soda.		
Offen	2,40	1,58	1,52
Alle hintereinander $\frac{1}{2}$ St. m. 500 Q. E.			
geschlossen	2,25	0,21	1,19
5 Min. offen	2,20	0,85	1,51
$\frac{1}{2}$ St. ohne Widerstand geschlossen	2,03	0	0,16
5 Min. offen	2,23	0,32	0,41
Ein Element allein 10 Min. in sich ge-			
schlossen	1,54		
	20 Min.	1,46	
	30 „	1,40	
5 Min. offen	2,16		
16 St. geschlossen	1,05		
Nach 5 Min., offen	1,56	0,40	0,56

Das Schwefelsäure-Element, also das von de la Rive ursprünglich vorgeschlagene, hat also in der That eine ausgezeichnete grosse Kraft und Widerstandsfähigkeit. Zuletzt war es aber so schlecht leitend geworden, dass die Messung schwierig wurde. Es hatte sich Bleisulphat gebildet, welches

das ganze Hyperoxyd durchdrang. Dieser Vorgang ist unvermeidlich, und darum wird die Combination wohl keine Zukunft haben. Auch die beiden anderen Elemente erholten sich nicht wieder; an den Platindrähten beider zeigten sich Bleiniederschläge von schwammiger Beschaffenheit, die die innige Berührung mit dem Hyperoxyd verhinderten. Deshalb wird man den Braunsteinelementen wohl auch fernerhin für die electrotherapeutischen Zwecke den Vorzug vor den in mancher Beziehung so vortrefflichen Bleihyperoxydelementen geben müssen, weil bei diesen eine Wiederherstellung nur nach gänzlicher Entleerung und Reinigung der Gläser möglich ist. Dagegen dürfte das mit Salpeterlösung gefüllte Element in anderer Gestalt, in der der Zinkhydroxydniederschlag nicht auf das Bleihyperoxyd fällt, doch noch verwendbar werden, besonders wenn man es nicht mit zu grosser Stromdichte arbeiten lässt.

Die Verzögerung des Druckes dieser Mittheilung erlaubt mir, derselben noch folgenden Zusatz zu machen:

Drei Monate hindurch waren drei Elemente, jedes in sich ohne Widerstand geschlossen, stehen geblieben. Im Element I, grobe Kohle und feinen Braunstein enthaltend, war das Zink nur wenig verändert; in II, grober Braunstein und feine Kohle, war das Zink mit schönen Krystallen dicht bedeckt, auf der Braunsteinmischung lag ein dicker Niederschlag; in III, grobe Kohle und grober Braunstein, war das Zink mit weissem Niederschlag bedeckt. Die electromotorische Kraft aller drei war nahezu $= 0$ und erholte sich beim Oeffnen wenig. Als die Zinkstäbe durch Abkratzen gereinigt und die Mischungen mit etwas Salzsäure durchgeschüttelt waren, zeigte I die electromotorische Kraft 1,32; II $= 1,31$; III $= 1,27$. Alle waren also wieder vollständig brauchbar.
