

97. Warren de la Rue und Hugo Müller: Ueber eine neue Form der constanten Batterie.

Obwohl es verschiedene Volta'sche Säulen giebt, die die wesentliche Eigenschaft der constanten Wirksamkeit besitzen, sind dieselben doch namentlich in manchen Beziehungen unzuweckmäfsig, wenn eine sehr hohe Zahl von Elementen erforderlich ist. So ist es z. B. sehr umständlich, eine Batterie von mehreren Hundert Elementen mit zwei Flüssigkeiten und einer porösen Zelle zusammen zu stellen; dazu kommt noch, dafs die beiden Flüssigkeiten unter Umständen diffundiren und eine bedeutende locale Wirkung hervorbringen, sobald die Batterie längere Zeit mit unverbundenen Electroden steht.

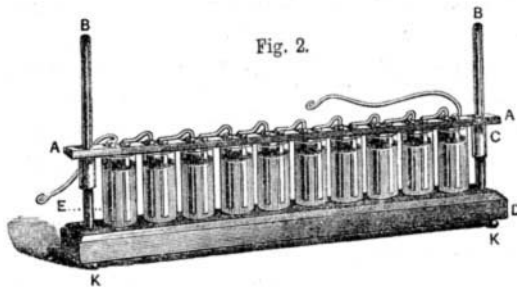
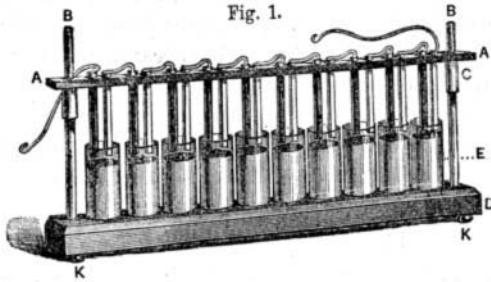
Wir glauben daher, dafs der Apparat, den wir hier beschreiben wollen, sich dem Chemiker und Physiker als eine stets fertige Quelle von Electricität empfehlen wird und dafs derselbe, namentlich wenn es sich um einige Hundert bis zu mehreren Tausend Elemente handelt, sich werthvoll und bequem erweisen wird.

Bei seiner Construction ist keine poröse Zelle nöthig, der Electrolyt ist fest und beinahe unlöslich, so dafs das electropositive Metall kaum angegriffen wird, selbst wenn die Elemente mit unverbundenen Electroden mehrere Wochen eingetaucht bleiben. Wir fügen hinzu, dafs der Apparat eigentlich bestimmt war, die Versuche der directen Volta'schen Entladung in sehr verdünnten Medien zu erleichtern, also mehr als intensive, wie als kräftige Batterie.

Man wird sich erinnern, dafs eine Batterie von 10 Elementen unserer Construction beschrieben und in Thätigkeit ausgestellt war in der Sitzung der „chemical society“ am 6. Febr. dieses Jahres.

Auf der Soirée des Präsidenten der „royal society“ am 7. März waren 100 Elemente in Thätigkeit und in der „chemical society“ am 11. März und bei mehreren anderen Gelegenheiten waren mehrere Hundert Elemente aufgestellt. Wir haben jedoch gezögert eine genauere Beschreibung des Apparates zu publiciren, bis wir Gelegenheit hatten, mehr Experimente damit zu machen und seine electricische Kraft eingehender zu prüfen. In unserer Batterie ist das electropositive Metall Zink, am besten in amalgamirtem Zustande, obwohl dies letztere nicht nöthig ist; das negative Metall ist Silber und der Electrolyt festes Chlorsilber; das Ganze steht in einer Lösung von Chlornatrium oder Chlorzink. Die Lösung, welche wir gewöhnlich anwenden, enthält 25 Gramm Kochsalz auf 1 Liter destillirtes Wasser. Es ist nicht gut, gewöhnliches Wasser zur Auflösung des Kochsalzes zu verwenden, weil die darin enthaltenen Carbonate einen Niederschlag von kohlensaurem Zink bewirken, wenn die Batterie in Thätigkeit ist. Die Form der Batterie, für die wir uns entschieden haben, ist dargestellt in Figur 1 und 2; für eine gröfsere Anzahl von Ele-

menten ist es jedoch billiger und besser, eine Modification anzuwenden, die wir gleich beschreiben werden. Das Zinkelement besteht aus belgischem Zinkdraht (englisches Zink ist zu unrein, um



mit Vortheil angewandt zu werden), 6 Centimeter lang und 5,1 Mm. im Durchmesser. Das electronegative Element besteht aus reinem Silberdraht 0,77 Mm. im Durchmesser; um letzteren ist ein Cylinder von Chlorsilber gegossen*), der 5,6 Mm. Durchmesser hat. Der Silberdraht ragt ungefähr 5 Mm. über das untere Ende des Chlorsilbers und ungefähr 3,8 Cm. über das obere Ende heraus, so dafs man ihn mit dem Zink des nächsten Elementenpaares verbinden kann. Die Zellen macht man sich zweckmäfsig aus Unzengläsern, deren Hälse mit einem Diamant oder vermittelt Sprengkohle abgesprengt wurden. Die Zink- und Chlorsilberstäbe gehen durch diese Gläser und werden von einer polirten Mahagoni-Latte oder Stange *AA* getragen, welche zu diesem Zweck durchbohrt ist.

Die Enden der Stange haben zwei weitere Löcher, durch welche die beiden Glasstützen *BB* gehen. An diesen Stützen gleitet die

*) Zur Darstellung dieser Cylinder haben wir eine Form zweckmäfsig gefunden, die zum Giefsen von Silbernitratstäben dient. Die Form trägt eine Reihe von Einschnitten, so dafs man gleichzeitig mehrere Stäbe giefsen kann. Der Silberdraht wird in dem Mittelpunkt des cylindrischen Einschnittes durch ein Loch auf dem Boden der Form und durch eine Reihe von Armen, die über der Oeffnung eines jeden Einschnittes so angebracht sind, dafs man das geschmolzene Chlorid eingiefsen kann, festgehalten.

Vorrichtung leicht auf und nieder und wird in jeder beliebigen Lage durch vulkanisirte Kautschukringe *CC*, worauf sie ruhen kann, festgehalten. Diese sitzen an den Stäben *BB* so fest, daß sie die Stange tragen, gestatten jedoch zugleich deren Bewegung auf und nieder mit genügender Leichtigkeit, um die Elemente theilweise oder ganz, wie in Figur 2, eintauchen zu lassen, oder auch sie, wie in Figur 1, ganz aus der Flüssigkeit herauszuheben. Man schiebt sie zweckmäÙig in die Höhe, indem man die beiden Vorderfinger von jeder Hand unter die Ringe *CC* legt und die Daumen auf das Ende der Glasstäbe *BB* drückt; die Stange wird abwärts bewegt, indem man die beiden Enden herunterdrückt.

Die Glasstäbe sind an dem Theil, über welchen die vulkanisirten Ringe gleiten, nicht gefirniÙt; der FirniÙ bewirkt zu viel Reibung und stoßende Bewegung; unterhalb dagegen ist es zweckmäÙig, sie zu firnissen.

Sie sind in den polirten Mahagoniboden *DD* eingekittet, der eine Reihe von Einschnitten für die Zellen *E* trägt. Dieser Boden ruht auf FüÙen von vulkanisirtem Kautschuk, um die Isolirung vollständiger zu machen. Um das Durchfallen der Zink- und Chlorsilberstäbe durch die Löcher der Stange *AA* zu verhindern, haben die Zinkstäbe Köpfe, die man durch Hämmern des Drahts in einer geeigneten Form hervorbringt, und trägt die Form, in der man das Chlorsilber gieÙt, geeignete Ränder am oberen Ende. Ein Kautschukring befindet sich am unteren Ende des Zink-Elements, um dessen Berührung mit dem Chlorsilberstäbe zu verhindern.

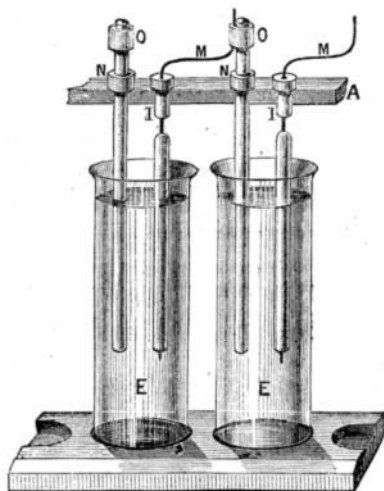
Für sehr zahlreiche Reihen von Elementen ist eine andere Construction vortheilhafter (siehe Figur 3), weil dabei Chlorsilber gespart wird und man dasselbe leicht von Zeit zu Zeit erneuern kann. Stücke von Gutta-Percha oder hartem Kautschuk *JJ* passen in die Stange *A*; sie haben Löcher, durch die man den Silberdraht *M* gerade hindurchziehen kann.

Die Zinkstücke werden durch vulkanisirte Ringe *N* gehalten, während ein zweiter Ring *O* als Klammer dient, um die Verbindung mit den Silberdrähten *M* herzustellen, was geschieht, indem man den Draht zwischen das Zink und den Ring *O* steckt.

Man hat zu beachten, daß durch Reduction des Chlorsilbers schwammiges Silber von größerem Durchmesser und unregelmäßiger Form, als der ursprüngliche Stab, sich bildet; in Folge dessen kann das reducirte Silber nicht durch die Löcher in der Stange *AA* mit der Vorrichtung, wie sie Fig. 1 und 2 zeigen, gezogen werden; ferner bleibt der Theil des Chlorsilbers, der sich in der Vorrichtung Fig. 1 und 2 auÙerhalb der Flüssigkeit befindet, unreducirt und obwohl schließlichs kein Silber verloren wird, opfert man doch einen Theil

des Nutzeffects seines Chlorids, so dafs also die Vorrichtung Fig. 3 ökonomischer und besser ist.

Fig. 3.



Läfst man nach vollständiger Reduction des Silbers die Batterie in Thätigkeit, so findet immer etwas Reduction des Chlorzinks statt; wir hoffen die Bedeutung dieses secundären Vorgangs später zu ermitteln, beschränken uns aber für den Augenblick auf die Beschreibung der Wirkung des primären Vorgangs und behalten einer spätern Mittheilung die Angabe des Gesamteffects der Batterie für ein Aequivalent Zink und Chlorid vor.

Ehe wir zur genaueren Beschreibung der Versuche gehen, ist noch einiges zu bemerken. Zunächst machen die physikalischen Eigenschaften des Chlorsilbers dasselbe zum festen Electrolyten besonders geeignet, weil es außerordentlich zähe ist und daher nicht abbröckelt; es ist ferner weich genug, um mit dem Messer geschnitten zu werden und kann sogar ausgewalzt werden; obwohl weich genug zum Schneiden, ist es doch so elastisch, dafs es beim Schlag musikalische Töne giebt. Es leitet die Electricität so wenig, dafs man es zu den Isolatoren rechnen kann; deshalb muß der Silberdraht gerade durch das Chlorsilber gehen, um die Salzlösung zu berühren, und die Kette muß zuerst eine Viertel- oder halbe Stunde geschlossen werden, um eine genügende Reduction der Oberfläche der Cylinders zu bewirken. Hat die Einwirkung einmal begonnen, so kann sie so lange fortgesetzt werden, bis alles Chlorid zersetzt ist.

Wir haben auch Batterien mit Platten von Zink und Chlorsilber gemacht, doch sind die beschriebenen Vorrichtungen mit Cylindern weit wirksamer im Verhältniß zur Gröfse.

Um die elektromotorische Kraft der Batterie zu prüfen, haben uns die Herren Dr. Matthiessen und Hockin den Apparat zur Verfügung gestellt, den sie bei der Bestimmung der Leitungsfähigkeit von Metallen und Legirungen benutzt haben, und die Versuche angestellt, mit denen sie mehr vertraut sind, als wir. Zum Vergleich wurde eine Daniell'sche Batterie gemacht, deren electronegatives Metall reines durch den galvanischen Strom erzeugtes Kupfer war in einer bei etwa 20^0 gesättigten Lösung von reinem Kupfervitriol; das electropositive Metall war reines amalgamirtes Zink in einer Lösung von 14 Theilen reiner Schwefelsäure in 86 Theilen Wasser. Die Chlorsilberbatterie war mit einer Lösung von 25 Gramm Kochsalz auf 1 Liter Wasser versehen.

Zwei Zellen der Chlorsilberbatterie brachten in einem Leitungswiderstand von 31,170 Einheiten der British Association einen Strom von 2—4 pCt. weniger, als zwei der Daniell'schen Zellen bei demselben Widerstande hervor. Wurden jedoch die Batterien verbunden, Zink zu Zink und die negativen Elemente mit den Enden der Kette, so zeigte sich kein Strom: die electromotorische Kraft der Batterien war also vollständig dieselbe oder wich wenigstens kein Zehntel Procent ab, wenn nur zwei Zellen jeder Batterie gegeneinander gestellt wurden. Der innere Widerstand von 10 Zellen der Chlorsilberbatterie geschätzt nach dem Strom, der durch 31,200 British Assoc. Einheiten hervorgebracht wurde, und verglichen mit dem Strom, den dieselbe durch einen Leitungswiderstand von 10 Einheiten hervorbrachte aufser ihrem eigenen Widerstand, war 56 Einheiten, also $5\frac{1}{2}$ Einheiten für jede Zelle. Im Allgemeinen kann man sagen, daß die Chlorsilberbatterie ungefähr dieselbe electromotorische Kraft hat, wie eine Daniell'sche.

Während unserer Versuche mit dem Widerstandsgewinde bemerkten wir bei Ablesung des Galvanometers Schwingungen, die eine vorübergehende gröfsere Kraftanhäufung anzeigten.

Das Instrument konnte nur die Schwingungen von verhältnißmäfsig langer Dauer anzeigen, aber die Beobachtung zeigt deutlich, daß möglicherweise vorübergehende Anhäufungen und Entladungen in einem gewöhnlich als continuirlich angesehenen Strome vorkommen können, deren Dauer jedoch so kurz ist, daß besondere Apparate nöthig wären, um sie anzuzeigen. Die Untersuchung derselben dürfte wohl geeignet sein, die Lichtschichtungen in Geißler'schen Röhren aufzuklären.

Um die Constanz zu prüfen, wurde eine Reihe von 10 Zellen mit

einer Lösung von Kochsalz gefüllt und die Leitung $\frac{1}{2}$ Stunde geschlossen.

Dieselbe wurde dann von Zeit zu Zeit mit einem Voltmeter verbunden, dessen Electroden aus etwa 5,1 Mm. dickem Platindraht bestanden. Wenn der Strom merklich constant geworden war, wurde das Voltmeter abgelesen, sobald das aufgesammelte Gasgemisch 90,12 Cc. in der Stunde betrug.

Das Voltmeter wurde dann ausgeschaltet und die Leitung 14 Tage lang offen gelassen, während die Elemente eingetaucht blieben; nach Verfluß dieser Zeit mußte Wasser zugegeben werden, um das in den Zellen verdunstete zu ersetzen. Wurde dann die Leitung mittelst des Voltmeters wieder geschlossen, so betrug das aufgesammelte Gasgemisch 91,76 Cc. und diese Menge blieb für mehrere Tage constant, sobald die Leitung durch das Voltmeter geschlossen wurde.

Eine sehr geringe örtliche Wirkung hatte an den Zinkstäben während einer Zeit von 14 Tagen, in der die Elemente eingetaucht blieben und die Leitung unterbrochen war, stattgefunden. Darauf wurde ein Versuch mit 100 Zellen gemacht, die so zusammengestellt waren, daß sie eine Batterie von 10 Zellen mit je 10facher Oberfläche bildete und mit demselben Voltmeter verbunden wurden. Dabei ergaben sich 868,46 Cc. per Stunde. In der That zeigte sich wenig Vorthheil, wenn man den Strom von 100 in Reihe aufgestellten Elementen durch das Voltmeter gehen liefs im Vergleich zu dem von 10 Elementen erzeugten Strom.

In Gemeinschaft mit Prof. Abel haben wir auch einige Versuche mit der Batterie gemacht, um ihren Werth zum Entzünden von Geschossen und Sprengkugeln zu prüfen. Es waren 15 bis 18 Elemente nöthig, um die Zünder mit Sicherheit zu entzünden; 20 Elemente würden also für diesen Zweck vollkommen genügen; 100 Elemente entzündeten eine aus vier Zündern bestehende Kette.

Eine Batterie, die nach Figur 3 construirt war, gab, als alles Chlorsilber eingetaucht wurde, 2 Cc. Gasgemisch per Minute, also 120 Cc. per Stunde. Die Chlorsilberstäbe wogen je 11,5 Grm., was einer Gesamtentwicklung von 1427,27 Cc. bei 15^o,6 Cels. und Normaldruck entspricht, so daß bei andauernder Anwendung und Maximum der Stärke das Chlorsilber in 11,89 Stunden verbraucht sein würde. Es ist aber leicht, den Verbrauch zu reguliren, wenn man die Elemente zunächst nur wenig eintaucht und allmählig senkt, so daß das Chlorid mehrere Tage in continuirlicher Wirkung bleibt. Für Versuche, bei denen die Leitung von Zeit zu Zeit für kürzere Dauer geschlossen wird, bleibt die Batterie für mehrere Wochen wirksam, auch ohne daß man das Chlorsilber erneuert.

Wenn erforderlich, können die Chlorsilberstäbe auch von größerem Durchmesser sein. Eine neuerdings construirte Batterie dieser Art mit etwas größeren Elementen (nämlich $3\frac{3}{4}$ Zoll lang und 1 Zoll dick) gab 20 Cc. in der Minute, also 10mal so viel, als die kleine Batterie; in Reihen von je 5 Elementen aufgestellt brachte sie $3\frac{3}{4}$ Zoll $\frac{1}{100}$ Zoll starken Platindrahts zum Glühen, und mit einem Ladd'schen Inductions-Apparat in Verbindung zeigte sie einen 1 Zoll langen continuirlichen Funken.

100 kleine Elemente gaben einen glänzenden Funken zwischen Buchsbaum-Kohlenspitzen, den man, wenn die Spitzen auseinandergezogen wurden, auf 1,58 Mm. verlängern konnte. Mit einer Kette von 200 Elementen konnte der Funken auf 6,32 Mm. Länge gebracht werden. Wir haben bisher keine größeren Ketten, als die hier beschriebenen zusammengestellt, da noch immer kleine Verbesserungen in der Construction sich von Zeit zu Zeit empfehlen; wir können jedoch jetzt schon annehmen, daß 1000 bis 2000 Zellen die Untersuchung der electricischen Ladung im Vacuum weit besser gestatten würden, als irgend eine andere Batterie.

10 Zellen nehmen einen Raum von 38,1 Cm. Länge und 5,1 Cm. Breite ein, so daß 1000 Elemente auf 5 Brettern von 45,7 Cm. Breite und 1,292 M. Länge stehen können, so daß noch Raum für die Gestelle bleibt.

Obwohl wir sagten, daß die Batterie hauptsächlich für intensive Ströme bestimmt ist, sieht man doch, daß die Menge des im Voltmeter zersetzten Wassers, resp. die dadurch angezeigte chemische Kraft sehr beträchtlich ist im Verhältniß zur Größe des Apparats. Endlich muß in Betracht gezogen werden, daß die Kraftquelle Chlorsilber ist und daß dieses ebenso verbraucht wird, wie die Schwefelsäure in Smee's Batterie, der Kupfervitriol in Daniell's Batterie und die Salpetersäure in Grove's Batterie, nämlich im Verhältniß zur geleisteten Arbeit, weshalb denn auch dessen Erneuerung in gleicher Weise nöthig ist; die Chlorsilberbatterie hat aber den großen Vorzug, daß sie einfacher zusammen zu setzen und in Thätigkeit zu setzen ist, als irgend eine poröse Zellenbatterie und daß sie ohne Schaden lange Zeit zusammengestellt bleiben kann. Abgesehen von dieser letzten Eigenschaft ist es besser, die Elemente aus der Lösung zu nehmen, wenn man seine Versuche unterbrechen will, besonders weil die Construction der Batterie dies so leicht macht.