

## EINIGE VERSUCHE MIT DEM LUFTELEMENT.

Von Dr. Theodor Zettel.

**D**as Problem, die chemische Energie der Kohle in elektrische umzuwandeln, hat trotz seines ausserordentlichen Interesses, sowohl in theoretischer als auch in praktischer Hinsicht, nur wenig Bearbeitung erfahren. Erst neuerdings hat sich unter anderen besonders Borchers eingehender damit beschäftigt, und ist durch seine Versuche der Lösung der Frage entschieden näher getreten. Die ideale Lösung des Problems wäre die, Kohle mit Luftsauerstoff zu verbrennen und hierbei die maximale elektrische Energie zu gewinnen, ein Ideal, dessen Verwirklichung geradezu fundamentale Bedeutung hätte.

Herr Prof. Ostwald hat schon wiederholt darauf hingewiesen, dass die Theorie der Erreichung dieses idealen Zieles eigentlich nichts in den Weg legt, und hat erst kürzlich in der II. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft die Frage aufgeworfen, ob nicht durch Sauerstoff übertragende, katalytisch wirkende Substanzen der Luftsauerstoff wirksam gemacht und so die Reaktion beschleunigt und die eine Hälfte des Luft-Brennstoff-Elementes erhalten werden könnte.

Anlässlich eines vorübergehenden Aufenthaltes in Leipzig forderte mich Herr Prof. Ostwald nun auf, einige diesbezügliche Experimente in Angriff zu nehmen und zunächst die möglichste Nutzbarmachung des Luftsauerstoffes für das Zukunfts-Element unter Zuhilfenahme von Katalysatoren anzustreben. Wenn auch diese Versuche, namentlich was die Wirkung der katalytischen Substanzen anbelangt, zu keinem positiven Resultat geführt haben, und auch vielleicht ziemlich unzusammenhängend und nicht abgeschlossen erscheinen dürften, so liessen sich doch einige interessante Erscheinungen beobachten, über die ich näheres berichten will, da ich durch meinen Fortgang von Leipzig verhindert bin, mich weiter damit zu beschäftigen.

Zu den ersten Versuchen verwendete ich reinen Sauerstoff, der in einer Glocke mit der Elektrode, die aus einem circa 20 qcm grossen spiralförmig gerollten Platinblech bestand, und dem Elektrolyten — Normalschwefelsäure, zusammengebracht wurde. Die Wahl der anderen Elektrode verursachte einige Schwierigkeit. Man musste nämlich vermeiden, dass an dem Platin Wasserstoff entwickelt werde, wie dies bei dem zuerst verwendeten

Zink der Fall war, und ausserdem war es notwendig, ein dem Platin möglichst nahestehendes Metall zu wählen, um nur einen geringen Potentialunterschied zu haben, und die eventuelle Wirkung des Katalysators besser wahrnehmen zu können. So gelangte ich dazu, amalgamiertes Blei und auch Quecksilber zu verwenden. Doch auch diese hatten Übelstände im Gefolge, da sich, sobald das Element einige Zeit geschlossen war, eine Oberfläche von Sulfat auf der Elektrode bildete. Um dies zu vermeiden, musste ich zu einem Metalle greifen, dessen Sulfat leicht löslich ist, nämlich zu Kupfer, mit welchem ich dann auch alle meine Versuche durchführte. Mit der blanken Platinelektrode waren nur sehr schwache Ströme zu erhalten; nachdem ich sie platinirt hatte, erhielt ich bei ca. 20 Ohm Widerstand im Stromkreise, konstante Stromstärken bis 5 Milliampère. Die Messungen wurden mit einem gewöhnlichen Handgalvanometer mit 16,5 Ohm eigenem Widerstand ausgeführt, das für Bestimmung von Stromstärken geacht worden war.

Bei der ersten Orientierung konnte ich schon bemerken, dass durch die verschiedensten Agentien, wie salpetrige Säure, teils aus Nitrit im Elektrolyten entwickelt, teils gasförmig an die Elektrode gebracht, Eisenvitriol, eine Mischung von Eisenchlorid und schwefliger Säure, Chromsäure, Vanadinsäure, bei denen allen eine katalytische Wirkung erhofft werden konnte, diese nicht erzielt wurde, da nämlich eine dauernde Vergrösserung der Stromstärke nicht erhalten werden konnte. Dass dagegen der Sauerstoff eine wesentliche Rolle spielte und verbraucht wurde, liess sich leicht aus der Abnahme seines Volums in der Glocke entnehmen. Ich versuchte nun direkt mit Luft zu arbeiten, indem ich beide Elektroden in ein mit Normal-Schwefelsäure gefülltes Gefäss brachte, und die Platinelektrode ein Stück aus dem Elektrolyten herausragen liess; ich erhielt einen Strom von circa 4 Milliampère, der, als ich die Elektrode ganz in die Flüssigkeit tauchen liess, sie also von der Luft abspernte, bis auf 0,2 Milliampère abnahm, ein schlagender Beweis für die Mitwirkung des Luftsauerstoffes und die übertragende Wirkung des Platinschwarz.

Um nun diese Erscheinungen genau verfolgen zu können, wollte ich Stromstärke und auch Potentialunterschied bei verschiedenem Widerstande im

Stromkreise messen; ich schaltete also zwischen mein Lufterelement und das Galvanometer einen Rheostaten und verband die Elektroden ausserdem mit einem elektrometrischen Messapparat, um so die Klemmenspannung nach der Kompensationsmethode zu bestimmen.

Die Messungen ergaben:

Widerstand in Ohm	Stromstärke in Milliampère		Klemmenspannung in Volt	
	blankes Platin	platinirtes Platin	blankes Platin	platinirtes Platin
20	0,45	1,52	0,009	0,028
220	0,27	0,76	0,051	0,180
320	0,23	1,36	0,061	0,446
1020	0,12	0,53	0,100	0,564
2020	0,08	0,29	0,130	0,614

Messungen, die bei Gegenwart von Katalysatoren ausgeführt wurden, liessen keine Wirkung derselben erkennen.

Bei dem Versuche mit platinierter Platinelektrode zeigt sich zunächst die bedeutend stärkere Wirkung gegenüber blankem Platin und ausserdem die merkwürdige Erscheinung, dass zwischen 200 und 300 Ohm Widerstand im Stromkreise eine auffallende sprungweise Zunahme von Stromstärke und Klemmenspannung eintritt.

Es scheint, dass erst bei dieser Stromdichte die Konzentration des im platinirten Platin gelösten Sauerstoffs keine allzu grosse Verminderung erfährt und daher der Potentialsprung nicht allzu sehr abgeschwächt wird. Diese Erscheinung war fast bei allen solcher Art angestellten Versuchen zu beobachten, und man kann sie gleichsam als eine Art Wettlauf zwischen der Schnelligkeit, mit der die *OH*-Ionen gebildet werden, welche wieder ihrerseits von der Stromdichte abhängt, und der Absorptionsfähigkeit des Platinschwarz für Sauerstoff ansehen. Denn bei Einschaltung grösserer Widerstände, also bei geringerer Inanspruchnahme des Elementes ändert sich die Klemmenspannung nur sehr träge und langsam in ansteigender Richtung; es ist also einerseits immer Sauerstoff im Überschuss vorhanden und anderseits wird er rascher zur Erhaltung gleicher Stromdichte verbraucht.

Bei einem Versuche, den ich erst unter regelmässig fortschreitender Vergrösserung des Widerstandes und dann auch in umgekehrter Ordnung anstellte, d. h. von grossen Widerständen allmählich zu kleineren übergehend, zeigte sich die Erscheinung in entgegengesetztem Sinne, dass nämlich weit über die Stelle hinaus, wo beim Aufwärts-

schreiten der plötzliche Anstieg eintrat, grosse Stromstärke und höhere Klemmenspannung anhielten. Das Element war vor Beginn der Messungen 12 Stunden ohne besonderen Widerstand geschlossen gewesen; ich schaltete successive bis 2000 Ohm zu, liess bei 2020 Ohm einige Stunden stehen, wobei die Werte konstant blieben und verminderte dann den Widerstand wieder bis zum Ausgangspunkte zurück.

Widerstand in Ohm	Stromstärke in Milliampère		Klemmenspannung in Volt	
	aufsteigend	absteigend	aufsteigend	absteigend
20	1,20	1,69	0,02	0,03
120	0,83	2,45	0,09	0,30
220	0,75	1,70	0,16	0,40
320	1,38	1,38	0,45	0,45
1020	0,58	0,56	0,55	0,56
1520	0,42	0,42	0,59	0,59
2020	0,35	—	0,61	—

Beim Rückwärtsgehen scheint infolge der anfangs geringeren Ausnutzung des Elementes an der Elektrode soviel Sauerstoff vorhanden zu sein, dass immer genügend *OH*-Ionen gebildet werden können, ohne dass seine Konzentration auch bei stärkerer Inanspruchnahme eine wesentliche Änderung erfährt.

Um diese Vorgänge genauer studieren zu können, wiederholte ich den Versuch unter Anwendung reinen Sauerstoffs, leider aber ohne Erfolg; ich konnte die oben beschriebene Erscheinung nur beim Arbeiten mit Luft erhalten.

Zur genaueren Feststellung des Punktes, wo die Konzentration des Sauerstoffs nicht mehr ausreicht, um genügend *OH*-Ionen zu liefern, schien es geeignet, als andere negative Elektrode ein Metall zu wählen, welches gerade eine schwache Wasserstoffentwicklung an der platinirten Platinelektrode bewirken würde; hierzu schien Thallium als Amalgam besonders passend. Ich erhielt bei zunehmendem Widerstande einen rasch ansteigenden Potentialunterschied und erst ziemlich gleichbleibende, dann langsam abnehmende Stromstärke, jedoch besondere Sprünge konnte ich nicht beobachten, und erhielt auch beim Auf- und Absteigen im Widerstande stets annähernd dieselben Werte für Stromstärke und Klemmenspannung. Ohne besonderen Widerstand im Stromkreise konnte ich deutlich Wasserstoffentwicklung an der Platinelektrode wahrnehmen, die aber schon bei Einschaltung von 100 Ohm sofort aufhörte.

Um die wirksame Fläche der Sauerstoffelektrode,

d. i. die Berührungsstelle zwischen Flüssigkeit, Platin und Luft möglichst gross zu gestalten, verwendete ich als Elektrode ein ziemlich engmaschiges, platinirtes Platindrahtnetz von ca. 20 qcm Oberfläche, das genau in den Flüssigkeitsspiegel gebracht wurde. Ich erhielt viel grössere Stromstärken (6 Milliamp.), gemessen an einem Torsionsgalvanometer von Siemens & Halske, mit 1 Ohm eigenem Widerstande, aber eine Wirkung von Katalysatoren konnte ich auch hier nicht beobachten, ebensowenig in alkalischer Lösung (Normalnatronlauge) mit Eisenoxydhydrat oder Manganhydroxyd, wo ich überhaupt nur minimale Ströme erzielen konnte.

Bei höherer Temperatur in einem Elemente: Kupfer — Normalschwefelsäure — platinirtes Platindrahtnetz erhielt ich stärkere Ströme, und zwar (gemessen am Torsionsgalvanometer):

bei gewöhnlicher Temperatur	6 Milliampère.
„ 70° C. . . . .	12 „
„ 80° C. . . . .	15 „
„ 90° C. . . . .	20 „
„ 95° C. . . . .	25 „

Endlich habe ich noch über in gleicher Weise angestellte Versuche mit einer Silberdrahtnetzelektrode zu berichten. Das Netz wurde zuerst durch Ein-

tauchen in ein Gemisch von Kaliumbichromat-Lösung und Salzsäure mit Chlorsilber überzogen, dieses dann elektrolytisch reduziert, so dass das Netz mit Silberschwamm bedeckt war. Dasselbe wirkte aber viel schwächer Sauerstoff übertragend als Platinschwarz; ich konnte nur Ströme bis 0,8 Milliampère erhalten; katalytische Wirkungen waren auch hier nicht zu bemerken.

Als ich das Silbernetz auch noch platinirt hatte, bekam ich in gleicher Versuchsanordnung, also bei ca. 20 Ohm Widerstand einen äusserst konstanten Strom von 3 Milliamp. bei einer Klemmenspannung von 0,06 Volt. Beim Zuschalten eines Widerstandes von 200 Ohm waren nur mehr 0,3 Milliamp. und 0,12 Volt zu beobachten, also bedeutend weniger als bei einer Platinelektrode. Bei geringem äusseren Widerstande war dagegen fast kein Unterschied zwischen platinirtem Silber und Platin zu bemerken, im Gegenteil, die Silberelektrode zeigte konstantere Ströme.

Zum Schlusse bitte ich Herrn Prof. Ostwald, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für seine anregende und thatkräftige Unterstützung bei Ausführung dieser Versuche entgegennehmen zu wollen.  
Leipzig, März 1896.



## DER ELEKTRISCHE LICHTBOGEN.

Vortrag von Prof. *Silvanus P. Thompson*.

Autorisierte deutsche Bearbeitung von Th. Karras, kaiserl. Postrat, Berlin.

(Fortsetzung.)



Der regelmässige Bogen lässt sich in verschiedener Weise herstellen. In Amerika ist es üblich, zwei gleich grosse und gleich beschaffene Stifte aus fester Kohle zu verwenden, die verkupfert sind; auch arbeitet man dort gewöhnlich mit Bogen von  $\frac{1}{10}$  engl. Zoll (= 2,54 mm) Länge und mit Strömen von 10 Ampère, wobei viele Lampen in Reihe geschaltet sind. In England, wo es üblicher ist, einzelne Lampen oder Gruppen von Lampen parallel zu schalten, pflegt man dem oberen Stifte grössere Abmessungen zu geben, wie dem unteren, auch verwendet man als oberen Stift eine sogenannte Dochtkohle, d. i. einen röhrenförmig gearbeiteten, mit einem weichen Kern ausgefüllten Kohlenstift. Die Länge des Bogens übersteigt selten  $\frac{1}{16}$  bis  $\frac{1}{12}$  engl. Zoll (1,59 bis 2,12 mm).

Ein Bogen, der zischt, unterscheidet sich in seinen Eigenschaften sehr erheblich von einem Bogen, der lautlos brennt. Diese charakteristische Verschiedenheit zeigt sich nicht allein in der Form, sondern auch in der Art, wie das Licht ausgestrahlt wird. Auch ist unter sonst gleichen Umständen die Menge des verbrauchten Stromes verschieden, kurz es sind in der That, wie alsbald erörtert werden wird, die Verhältnisse vollständig andere geworden. Nunmehr will ich an einem ruhig brennenden Bogen zeigen, welchen Erfolg es hat, wenn man einen sich nicht ändernden Gleichstrom mit höherer elektromotorischer Kraft anwendet, um in der uns bekannten Weise zwischen den von einander abstehenden Kohlen den Stromübergang herzustellen. Mittels eines kleinen Gleichstroms-Umformers kann ich einen ungefähr 1 Ampère starken Strom mit 1000