Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,
des Berliner Elektrotechniker-Vereins und des Leipziger Elektrotechnischen Vereins.

Herausgegeben

von

Arthur Wilke,

und

Dr. W. Borchers,

als Redakteur des elektrotechnischen Teiles.

als Redakteur des elektrochemischen Teiles.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 3.

15. Juni.

1894.

Die „Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie“ erscheint monatlich einmal und kostet vierteljährlich Mk. 3.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S. entgegen. Inserate werden für die übergespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Beiträge elektrotechnischen Inhalts werden unter der Adresse: Arthur Wilke, Hannover, Sedanstrasse 10, Beiträge elektrochemischen Inhalts an Dr. W. Borchers, Duisburg, Friedrich-Wilhelmstrasse 59 erbeten. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Den Herren Mitarbeitern gewähren wir bis zu 50 Freixemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringen, wenn bei Einsendung der Manuskripte diesbezügl. Wünsche geäußert werden.

DIE WISSENSCHAFTLICHE ELEKTROCHEMIE DER GEGENWART UND DIE TECHNISCHE DER ZUKUNFT.

Von Prof. Dr. Ostwald.

Vor einigen Jahren las ich einmal zufällig die Angabe, dass so und so viel tausend Centner Benzol, der grösste Teil der gesamten Produktion des Landes, jährlich von England nach Deutschland ausgeführt werden. An und für sich ist dies eine Zahl unter vielen, aber wenn man die Zahlen zum Reden bringt, so können sie sehr viel sagen. Benzol wird als solches nicht gebraucht; es dient zur Überführung in andere Stoffe, Farben, Riechstoffe, Medikamente u. s. w. Es ist also ein Halbfabrikat, und wir sehen hier das merkwürdige Schauspiel, dass das älteste Industrieland der Welt genötigt ist, bei der Umwandlung des Steinkohlenteers in die genannten Produkte auf halbem Wege stehen zu bleiben und den wesentlichsten und gewinnbringendsten Teil der Fabrikation einem anderen Lande zu überlassen. Dazu kommt, dass England das erste Land war, welches die Herstellung von Benzolfarbstoffen fabrikmässig betrieben hat. Welches sind also die Ursachen, durch die diese auffallende Verschiebung eingetreten ist? Die Antwort fand ich, als ich Gelegenheit hatte, England zu besuchen und die Verhältnisse des Landes etwas näher kennen zu lernen.

Es war in einer bedeutenden Industriestadt, wo ich einen Fachgenossen, der an einem dortigen College Chemie lehrt, besuchte. Er zeigte mir mit Stolz sein in der That sehr schön eingerichtetes Laboratorium, und nachdem alles zur Genüge bewundert war, folgte die unvermeidliche Frage: wieviel Praktikanten haben Sie? Ich will die Zahl hier nicht nennen, aber sie war für die mir bekannte Gesamtfrequenz des College auffallend klein. Ja, sagte der Professor, mein Kollege auf der anderen Seite, der hat die fünffache Anzahl. Es ergab sich, dass dieser andere Professor nicht Chemie, sondern Färberei und Kattundruck in seinem Unterrichtslaboratorium lehrte, und daher die hohe Frequenz hatte. Der junge künftige Techniker in England denkt zu praktisch, um Chemie in abstrakter Gestalt zu studieren, wenn er später in eine Färberei zu gehen gedenkt; er studiert lieber das Färben selbst. In Deutschland ist es umgekehrt; da studiert jeder künftige technische Chemiker vor allen Dingen Chemie; ihre Anwendungen kommen später. Die notwendige Folge ist, dass der englische Techniker von neuem anfangen muss, wenn irgend eine wesentliche Änderung in seinem Gebiete stattfindet; der deutsche besinnt sich auf die allgemeinen

Grundlagen, die er sich zu eigen gemacht hat, und findet sich bald zurecht.

Es ist kein Gebiet, in welchem die Überlegenheit unserer Schulmeisterpraxis sich so glänzend geltend gemacht hätte, wie in der technischen Chemie, und es ist jetzt allgemein anerkannt, dass Liebig mit der Begründung seines rein wissenschaftlichen Zwecken gewidmeten Unterrichtslaboratoriums auch die chemische Industrie in Deutschland begründet hat. Das Fabriklaboratorium einer auf der Höhe der Zeit stehenden chemischen Fabrik unterscheidet sich von dem Laboratorium einer Hochschule heutzutage nur darin, dass es besser ausgestattet ist, und die darin ausgeführten Arbeiten sind eine unmittelbare Fortsetzung der auf der Hochschule betriebenen wissenschaftlichen Untersuchungen. Das ist das Geheimnis des Erfolges der deutschen chemischen Industrie: sie hat begriffen, dass die Wissenschaft die beste Praxis ist.

Eine unmittelbare Folge dieser Einsicht ist, dass in keinem Lande eine so grosse Zahl wissenschaftlich gebildeter junger Leute sich der Technik zur Verfügung stellt. In der That ist der Bildungsgang der gleiche für den künftigen Techniker, wie für den künftigen Professor; erst nach Abschluss seiner Studien braucht er sich für den einen oder den anderen Beruf zu entscheiden. Die deutsche chemische Industrie verfügt über einen grösseren Vorrat von wissenschaftlich geschulter Intelligenz als irgend ein anderes Land, und daher rührt ihre Überlegenheit.

Mit der Entwicklung der Elektrotechnik ist es nicht ganz so günstig gegangen, wenigstens was die Universitäten anlangt. Sie ist uns sozusagen über den Kopf gekommen, und der etwas langsam funktionierende Organismus hat nicht die Zeit gehabt, sich dem rapid entstandenen und anwachsenden Bedürfnis anzupassen. Es ist dies mindestens ebenso sehr im Interesse der Universitäten zu bedauern, wie in dem der Elektrotechnik, und ich hoffe darauf, dass es allmählich anders wird. Ihre Erklärung findet diese Entwicklung darin, dass die heutige Elektrotechnik sich wesentlich als Maschinentechnik entwickelt hat; dabei gab es für die an den Universitäten vertretenen Fächer wenig zu thun. Der Punkt, wo die Elektrotechnik sich mit der abstrakten Wissenschaft begegnen wird, ist das Gebiet, in dem wir alle die nächste grosse Phase in der Anwendung der Elektrizität auf die Probleme der Technik erblicken: ich meine das Gebiet der Elektrochemie.

Es ist, ich darf es wohl sagen, eine glückliche Stunde für eine solche Vereinigung. Das hundertjährige Problem der Voltaschen Kette ist soeben gelöst worden; wir sind jetzt im stande, auf Grund der Kenntnis einiger Konstanten die elektromotorische Kraft beliebiger Ketten mit einem hohen Grade von Annäherung voraus zu berechnen, und über die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte besitzen wir sehr eingehende Kenntnisse. Zwar scheinen die jüngst gewonnenen Resultate noch nicht von allen Fachgenossen angenommen und anerkannt zu sein, doch ist dies wohl mehr eine Folge des auch in der intellektuellen Welt giltigen Trägheitsgesetzes oder Beharrungsvermögens; wenigstens sind Einwände gegen eben erwähnte Forschungsergebnisse in letzter Zeit nicht erhoben worden, und die Zahl der Überzeugten mehrt sich von Tag zu Tage.

Allerdings ist es keine geringe Zumutung an die wissenschaftliche Welt gewesen, die Anschauungen gut zu heissen, zu denen die elektrochemischen Arbeiten der letzten Jahre unabweislich geführt haben. Handelt es sich doch um nichts weniger, als um eine völlige Umkehr aller gewohnten Vorstellungen über den Zustand gelöster Stoffe: an Stelle beispielsweise des durch die stärksten Verwandtschaften zusammengehaltenen Chlornatriums sollte eine Lösung von Kochsalz freie Atome von Chlor und von Natrium enthalten. Welche Thatfachen machen eine derartige unerhörte Ansicht notwendig?

Da ich heute nicht zu Chemikern zu reden habe, sondern zu Elektrikern, so will ich mich auf elektrische Argumente beschränken. Denken wir uns eine verdünnte Lösung, z. B. von Chlornatrium in viel Wasser. Eine solche Lösung, die etwa ein halbes Gramm Kochsalz im Liter enthält, leitet die Elektrizität noch sehr gut. Nun erfolgt die Leitung der Elektrizität bekanntlich dadurch, dass sie von den Ionen, d. h. von den Bestandteilen des Salzes fortgeführt wird: das Natrium muss die positive, das Chlor die negative Elektrizität transportieren. Denn in Elektrolyten bewegt sich die Elektrizität nur mit den Ionen, dies ist ja der Inhalt des Faradayschen Gesetzes. Verfolgen wir diese Bewegung etwas genauer. Bei den oben angenommenen Konzentrationsverhältnissen befinden sich in der Lösung auf jedes Atom Chlornatrium 1000 Atome Wasser. Denkt man sich diese gleichförmig verteilt, so liegen in einer Reihe immer 10 Wasseratome zwischen je zwei Atomen Chlornatrium. Wenn also die Leitung erfolgen soll, so muss, selbst wenn man

annimmt, dass die Leitung in einem wechselseitigen Austausch der Ionen besteht, jedes Natriumatom eine fünffache Atomdistanz zurücklegen, bevor es wieder auf ein Chloratom trifft, mit dem es sich vereinigen kann. Wie man sich auch stellen mag, man muss unter allen Umständen zugeben, dass Natriumatome allein in der wässrigen Lösung bestehen können, und zwar durch eine viel längere Zeit, als sie in verbundenem Zustande vorhanden sind. Mehr behauptet aber die Dissociationstheorie auch nicht. Durch eine Anzahl sehr verschiedener, sich gegenseitig kontrollierender Methoden sind wir gegenwärtig im stande, genau zu bestimmen, wie gross der Anteil des Elektrolyts ist, welcher in seine Ionen gespalten ist.

Hierdurch erhält die Frage nach der elektrischen Leitfähigkeit eine sehr einfache Beantwortung: in jedem Elektrolyt ist die Leitfähigkeit proportional der in der Volumeinheit vorhandenen Ionenmenge und ferner zweien Konstanten, die man die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen nennen kann. Diese Geschwindigkeit ist beim Wasserstoff am grössten, wie denn auch Säuren am besten leiten. Ich will auf diese Angelegenheit hier nicht weiter eingehen, obwohl sie nicht ohne Interesse ist; die Frage nach den elektromotorischen Kräften ist doch von noch grösserem Interesse, und sie ist auch auf ähnlichem Wege gelöst worden.

Die Grundlage aller Erörterungen auf diesem Gebiete bildet der Begriff des osmotischen Druckes, und diesen muss ich daher zunächst darlegen. Nach fünf oder zehn Jahren würde dies nicht nötig sein, denn dann wird der Begriff jedem wissenschaftlich gebildeten Menschen so geläufig sein, wie der des Gasdruckes; heute aber glaube ich noch keine Kränkung zuzufügen, wenn ich es für nötig halte, die Sache erst auseinanderzusetzen.

Wir wissen, dass, wenn man über eine konzentrierte Lösung irgend eines Stoffes reines Wasser schichtet, sich der gelöste Stoff in das Wasser hineinbewegt; diese Bewegung oder Diffusion setzt sich so lange fort, bis alles sich gleichförmig verteilt hat. Die Ursache, welche diese Bewegung hervorbringt, und die den Charakter eines Druckes hat, nennen wir eben den osmotischen Druck. Um sich davon zu überzeugen, dass es sich um eine wirkliche Druckgrösse handelt, braucht man nur die Bewegung des gelösten Stoffes zu verhindern. Dazu gehört eine Zwischenwand, welche den gelösten Stoff nicht durchlässt, wohl aber das Lösungsmittel, also

das Wasser. Es ist nicht ganz leicht, solche Wände herzustellen, doch ist es in manchen Fällen gelungen, und insbesondere Professor Pfeffer hat gezeigt, wie das möglich zu machen ist. Man findet mit einer solchen Zwischenwand, dass die entstehenden Drucke auffallend gross sind; eine Salzlösung, wie das Meerwasser, würde schon einen Druck von rund 20 Atmosphären ausüben. Woher dieser Druck stammt, ist eine Frage, die wir nicht zu erörtern brauchen, genug, dass der Druck da ist und allen gelösten Stoffen zukommt.

Jeder feste Körper, der mit einer Flüssigkeit in Berührung ist, in der er sich auflösen kann, ist naturgemäss im stande, einen derartigen Druck auszuüben. Man braucht ihn ja nur mit einer Hülle von der vorher beschriebenen Art zu umgeben; macht man diese halbdurchlässige Hülle stark genug, dass der Druck sie nicht zerreißen kann, so wird schliesslich ein Maximalwert des Druckes erreicht werden, der von der Löslichkeit des festen Körpers abhängt, und der nicht überschritten werden kann. Dieser Druck ist ganz analog dem Dampfdruck, und ebenso, wie man mit dem Dampfdruck Maschinen treibt, so kann man sich eine Maschine mit dem osmotischen Drucke betreiben denken. Ein galvanisches Element ist nun, und das ist der Grund, weshalb ich diese lange Auseinandersetzung gemacht habe, nichts anderes, als eine solche Maschine, die mit dem osmotischen Drucke betrieben wird.

Um dies völlig zu verstehen, müssen wir allerdings den Vorgang der Auflösung der Metalle, wie er in den galvanischen Elementen vor sich geht, etwas eingehender betrachten. Das Zink löst sich beispielsweise zu Zinksulfat. Im Sinne der früher erörterten Anschauung besteht der Vorgang darin, dass aus dem unelektrischen Metall elektrisch geladene Zinkjonen gebildet werden; gleichzeitig treten, wenn wir das Daniellsche Element unseren Betrachtungen zu Grunde legen, ebensovielen Kupferjonen in den unelektrischen Zustand, d. h. in den des gewöhnlichen Metalls über. An der Zinkelektrode muss daher immerfort positive Elektrizität aufgenommen, an der Kupferelektrode ebensovielen abgegeben werden, wenn der Vorgang überhaupt stattfinden soll; verbindet man daher beide Metalle leitend miteinander, so erfolgt gleichzeitig mit dem chemischen Prozesse ein elektrischer, und keiner kann ohne den anderen stattfinden.

Nun ist uns die Analogie zwischen dem Drucke und der elektromotorischen Kraft vollkommen geläufig. Ebenso, wie wir eine mechanische Maschine mit Hilfe zweier Flüssigkeiten von verschiedenem Dampfdrucke betreiben können, so können wir eine elektrische Maschine mittels zweier Quellen von verschiedenem elektrischen Druck oder Potential betreiben; das Zink und das Kupfer des Daniellschen Elements sind nun zwei solche Stromquellen verschiedenen Potentials und die Verschiedenheit ihres elektrischen Druckes beruht auf der Verschiedenheit des osmotischen Druckes, mit welchem einerseits die Zink-, andererseits die Kupferionen ausgestattet sind. Je stärker der treibende Druck beim Zink, und je geringer der zu überwindende Gegendruck beim Kupfer ist, um so günstiger kann das Element arbeiten, d. h. um so grösser ist die elektromotorische Kraft.

Der Druck, mit dem ein Metall in Lösung zu gehen bestrebt ist, oder der Lösungsdruck, wie wir ihn künftig nennen wollen, ist nun für jedes Metall eine ganz bestimmte Grösse, und es scheint, als wenn es bei der Konstruktion galvanischer Elemente nur auf die beiden Metalle, und sonst nichts weiteres ankäme. Doch ist dies nicht der Fall, und der Anschein, dass es so sei, entstand nur daraus, dass noch ein Faktor in Betracht kommt, welchen wir bisher noch nicht erwähnt haben.

Wenn die Elektrode von Zink mit der Lösung in Berührung ist, so hängt der effektive Lösungsdruck offenbar nicht nur vom Zink ab, sondern in der Flüssigkeit sind Zinkionen enthalten, die einen Gegendruck üben und nur in dem Verhältnis, in welchem der erste Druck den anderen übertrifft, kann er wirksam sein. Die elektromotorische Kraft des Zinks ist also um so grösser, je geringer der Gegendruck der Zinkionen, d. h. je geringer die Konzentration in Bezug auf Zink ist. In der That ist es ja bekannt, dass die elektromotorische Kraft eines Daniellschen Elements mit Schwefelsäure grösser ist, als mit Zinksulfat.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse beim Kupfer; hier ist es vorteilhaft, wenn die Konzentration der Kupferionen möglichst gross ist, denn ein grosser Druck auf dieser Seite kommt der Abscheidung des Kupfers zu Hilfe.

Mit diesen einfachen Betrachtungen ist die Theorie der galvanischen Elemente im wesentlichen gegeben. Von den bisherigen sogenannten Theorien des galvanischen Elements unterscheidet sich die

hier angedeutete, von Professor Nernst begründete, hauptsächlich dadurch, dass sie nicht nur eine ungefähre Veranschaulichung der obwaltenden Verhältnisse giebt, sondern eine bis in die kleinsten Einzelheiten kontrollierbare quantitative Theorie, vergleichbar dem Newtonschen Gravitationsgesetz. Denn die Theorie giebt für bestimmte Voraussetzungen auch ganz bestimmte Resultate, und die Fälle, die sich zur Zeit noch nicht vollständig berechnen lassen, zeigen diesen Umstand nicht etwa, weil die Theorie unvollständig ist, sondern nur, weil mathematische Schwierigkeiten die Integration der Differentialgleichungen, die bekannt sind, verhindern. Im übrigen ist das, was noch fehlt, die Bestimmung der massgebenden Konstanten. Eine gute Anzahl derselben ist ja schon bekannt, doch muss naturgemäss in dieser Richtung noch viel geschehen.

Durch die Theorie haben wir nun das Mittel, die Bedingungen für eine möglichst zweckmässige Anordnung eines galvanischen Elements festzustellen. An der Zinkseite muss ein möglichst kleiner Jondruck herrschen. Diese Bedingung lässt sich besonders vorteilhaft erfüllen, wenn man solche Lösungsmittel für das Zink anwendet, die nur eine sehr kleine Anzahl von Zinkionen enthalten, auch wenn eine mehr oder weniger grosse Zinkmenge in der Flüssigkeit gelöst ist. Diese Bedingung scheint unerfüllbar, ist es aber nicht, denn nicht alles Metall, das in der Lösung ist, ist als Jon gelöst. Die Zeit gestattet mir leider nicht, diese interessanten Verhältnisse genauer auseinanderzusetzen; ich will nur bemerken, dass die in letzter Zeit üblich gewordene Anwendung alkalischer Flüssigkeiten beim Zink von diesem Standpunkte aus sehr zweckmässig ist. Nur müsste noch das Problem gelöst werden, mit der alkalischen Flüssigkeit am Zink eine saure an der Kathode zu kombinieren, um möglichst grosse elektromotorische Kräfte zu erhalten. Denn auch dies ist ein allgemeines Ergebnis der Theorie, dass Oxydationsmittel am besten in saurer, Reduktionsmittel am besten in alkalischer Flüssigkeit wirken, und zwar ist der Unterschied ein sehr bedeutender. Ein Element mit Zink in Ätzkali und Kohle in konzentrierter Salpetersäure hat eine elektromotorische Kraft von mehr als $2\frac{1}{2}$ Volt. Ob es gelingen wird, ein solches Element praktisch brauchbar zu machen, ist freilich eine noch nicht zu beantwortende Frage.

(Schluss folgt.)