metallen in Form ihrer Oxyde und Halogen-salze. So ist auch das daselbst gegebene Beispiel, nach welchem zur Darstellung von Erdalkalimetallen ein Gemisch von CaF_2 und CaCl_2 zur Verwendung kommt, als Beispiel zur Darstellung von Aluminium und nicht von Calcium gegeben, indem obigem Gemisch eben Aluminiumoxyd zugesetzt wird. -- Das englische Patent 9783 ist seinem Inhalt nach identisch mit dem deutschen Patent von Feldmann

Nr. 50370, welches auch in unserer Patentschrift Berücksichtigung gefunden hat¹⁾.

Danzig, den 11. April 1905.

(Eingegangen: 13. April.)

1) Die fragliche Anmerkung auf S. 210 ist nach obigem auf ein Missverständnis zurückzuführen, das durch die unklare Darstellung im englischen Patent 9783 von 1888 veranlasst ist. Die Anmerkung ist also als unrichtig zu streichen. H. Danneel.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

DIE ROLLE DER ELEKTROCHEMIE IN DER MODERNEN TECHNIK¹⁾.

Von F. Haber.

Die Elektrochemie ist ein werdender Zweig der Technik; ihre Erfolge sind sämtlich in den letzten 15 Jahren erreicht worden. Der Versuch, ein Bild von der Rolle der Elektrochemie in der modernen Technik zu geben, würde daher verfehlt sein, wenn er nur die augenblicklich gesicherten Erfolge berücksichtigte, und er würde sich ins Unabsehbare verlieren, wenn er die zahllosen Hoffnungen und Pläne beachtete, welche die letzten Jahre zu einem oft vorübergehenden Dasein erweckt haben. Es wird aber vielleicht eine Darstellung willkommen sein, welche die allgemeinen Gesichtspunkte betont und die Bedeutung der Ideen mit den Erfolgen und Schwierigkeiten in grossen Zügen zusammenstellt.

Die technische Elektrochemie befasst sich mit der Erzeugung der Elektrizität mit Hilfe chemischer Vorgänge, mit der Aufspeicherung der Elektrizität durch chemische Verfahren und mit der Vernetzung der Elektrizität zu chemischen Zwecken. Die Erzeugung der Elektrizität wie ihre Wirkung sind dabei nicht immer gewollte Vorgänge. Wenn Wasserrohre in der Erde von vagabundierenden Strömen getroffen und zerstört werden, so stellt der elektrochemische Vorgang eine unwillkommene Vernetzung der elektrischen Energie dar. Wenn im Meerwasser metallische Schiffsteile in Berührung mit Fremdmetallen einer Korrosion verfallen, indem sie durch einen örtlichen Strom elektrochemisch aufgezehrt werden, so liegt eine gleich unwillkommene Erzeugung elektrischer Energie durch eine chemische Veränderung vor. Auf dem Gebiete der Stromerzeugung durch chemische Vorgänge sind diese ungewollten Erscheinungen zur Zeit die wichtigsten. Als gewollte Elektrizitätsquelle hat der chemische Vorgang seit der Entwicklung der Dynamomaschine seine Bedeutung verloren. Das Primärelement ist auf

eine technisch bescheidene Rolle im Schwachstromwesen und in der Messtechnik beschränkt und wird seine Bedeutung gegenüber der mechanischen Erzeugung der Elektrizität niemals zurückgewinnen, wenn es nicht gelingt, Primärelemente zu bauen, welche die Verwandtschaft unserer Brennstoffe zum Sauerstoff der Luft unmittelbar zur Erzeugung elektrischer Energie verwenden.

Wenn man Koks verbrennt, so erzeugt man mit 1 kg etwa 8000 WE. Es bietet bedeutende Schwierigkeiten, von dieser Energie nur $\frac{1}{6}$ in elektrische Energie umzuwandeln. Vom Kohlenelement lässt sich aber theoretisch die Möglichkeit voraussehen, nahezu den ganzen Betrag in Gestalt elektrischer Arbeit zu erhalten. Die Lösung dieser Aufgabe würde freilich stets den wesentlichen Missetand haben, dass jede einzelne Kohlezelle nur Gleichstrom von etwa 1 Volt Spannung zu liefern vermag. Diese niedrige Spannung, die für die elektrolytischen Veränderungen kennzeichnend ist, hat ihre Ursache darin, dass die Menge der Elektrizität, die sich bei der Veränderung der chemischen Einheit, d. h. des Äquivalentgewichtes, im Stromkreise bewegt, unveränderlich und sehr gross ist. Sie beträgt nicht weniger als 96540 Amp/Std. Von der elektrochemischen Verwandlung eines Kilogramms des vierwertigen Kohlenstoffes in Kohlensäure ist darum die Leistung von 9000 Amp/Std. unzertrennlich, und die chemische Energie der Kohlensäurebildung reicht nicht aus, diese gewaltige Strommenge mit einer höheren elektromotorischen Kraft als etwa 1 Volt zu erzeugen.

Um ein Kohlenelement herzustellen, müsste man als einen Pol ein Stück Koks, als andern ein unangreifbares Metall wählen, das in eine lufthaltige Lösung taucht. Die Koks würden verzehrt und die Luft verbraucht werden, während Kohlensäure entsteht. Diese Anordnung begegnet einer bisher nicht überwundenen Schwierigkeit, die durch den Vergleich mit bekannten Primärelementen deutlich wird. Wenn man nämlich das Zink des Daniellschen Elementes in

1) Vortrag vor dem Bezirksverein Deutscher Ingenieure in München (Zeitschr. d. Ver. D. Ingenieure, März 1905).

die Kupfersulfatlösung taucht, so schlägt sich Kupfer darauf nieder und Zink geht in Lösung. Wenn man das Zink in die Salpetersäure des Groveschen Elementes taucht, so wird die Säure stürmisch reduziert, während sich das Zink löst. Alle befriedigend arbeitenden Primärelemente zeigen nun die Eigenschaft, dass der chemische Vorgang, durch den im Element Strom erzeugt wird, beim unmittelbaren Zusammenbringen der chemischen Stoffe ohne Stromerzeugung von statten geht. Was also elektrochemisch unter Stromlieferung geschehen soll, muss auch chemisch beim einfachen Zusammenbringen möglich sein. Die Kohle aber reagiert bei gewöhnlicher Temperatur mit dem gelösten Sauerstoff nicht, und man kann bisher keinen Kontaktkörper angeben, der die schlummernde Verbindungsenergie beider Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur auslöst. Das Kohlenelement scheitert also an der Luftbeständigkeit des Kohlenstoffes. Das Kohlenoxyd, das technisch in der Form des Generatorgases zu Gebote steht, teilt diese Luftbeständigkeit. Man hat deshalb bisher ebensowenig vermocht, ein Gaselement zu bauen, das die Verbindungsenergie des Kohlenoxydes bei gewöhnlicher Temperatur ausnutzt. Angebliche Erfolge haben sich als Ergebnisse fehlerhafter Beobachtung herausgestellt.

Die Luftbeständigkeit der Kohle und des Kohlenoxydes schwindet aber bei erhöhter Temperatur, und damit wird der Gedanke nahe gelegt, in der Wärme arbeitende Kohlenelemente herzustellen. Ein Element dieser Art ist unter dem Namen des Jacquesschen Elementes viel besprochen worden. Es besteht aus einem Eisengefäß, das mit schmelzendem Aetznatron gefüllt ist, und das die eine Elektrode bildet. Ein Stück graphitische Kohle, das in die Schmelze taucht, stellt die andere Elektrode dar. Das Element hat nahezu 1 Volt Spannung und ist zu dauernder Stromleistung fähig. Es ist dem Bunsenschen Chromsäure-Elemente vergleichbar. In ihm wird die Kohle verzehrt, wie das Zink beim Chromsäure-Element, und am anderen Pol wird, wie in jenem Falle die Chromsäure, die Mangansäure reduziert, die im technischen Aetznatron nie fehlt und sich, wenn sie ausgeschlossen wird, aus dem Mangangehalt des technischen Eisens bei Einwirkung von Luft und geschmolzenem Aetznatron erzeugt. Während aber die Chromsäure des Bunsenschen Elementes durch besondere chemische Verfahren regeneriert werden muss, stellt sich die Mangansäure immer wieder unter der Wirkung des Sauerstoffes der Luft her. Kohle und Sauerstoff werden also in der Tat unter Leistung elektrischer Energie verbraucht. Man kann dieses Element auch mit Generatorgas betreiben, indem man durch ein Rohr aus unveränderlichem Metall, das die Kohle vertritt, Kohlenoxyd in die Aetznatronschmelze

führt. Der Erfolg ist indessen in beiden Fällen trügerisch, denn die Kohle wie das Kohlenoxyd wirken nur insofern, als sie mit dem geschmolzenen Aetznatron unter Bildung von Soda und Wasserstoff reagieren. Der Wasserstoff bildet die Quelle der elektrischen Kraft, und man hat tatsächlich in verschleierter Form ein Grovesches Knallgaselement vor sich, bei welchem die Verwendung der Kohle zur Erzeugung von Wasserstoff mit dem Verderb des Elektrolyten erkaufte wird, der sich in Soda verwandelt. Demgemäss verliert das Element jede Spur seiner Wirksamkeit, wenn man das Aetznatron durch Soda oder ein leichter schmelzendes Gemenge von Soda und Pottasche ersetzt.

Die Temperatur bei diesem Elemente beträgt gegen 400°. Höhere Temperaturen zu benutzen, widerrät sich aus theoretischen und aus praktischen Rücksichten. Die gewinnbare Energie sinkt nämlich mit steigender Temperatur, weil die Verwandtschaft der Kohle und des Kohlenoxydes zum Sauerstoff abnimmt. Zugleich wachsen der Bedarf an Heizwärme und die Schwierigkeiten, den Versuch auszuführen. Eine Lösung der Aufgabe im Temperaturgebiet unter 400° erscheint nicht unmöglich, besonders da die Reaktionsträgheit des Kohlenoxydes gegen den Luftsauerstoff bei etwa 300° sich bereits stark vermindern lässt; aber bestimmte Erfolge stehen aus, und die Stromerzeugung mit Hilfe elektrochemischer Verfahren hat auf diesem Wege vorerst sehr geringe Aussichten.

Dieselbe Reaktionsträgheit, die man bei dem Kohlenelement gern beseitigt haben möchte, vermisst man bei den Metallen, wenn mehrere davon, in leitendem Zusammenhang stehend, mit wässrigen Lösungen in Berührung kommen. Das Auftreten ungewollter elektrischer Ströme und die dadurch bedingte elektrolytische Zerstörung des unedleren Metalles findet oft nicht die erforderliche technische Beachtung. Ich entsinne mich eines Badeofens, in dem der Heisswasserraum von zwei konzentrischen Zylindern begrenzt war; der innere war von Kupfer, der äussere von Zink. Kupferne Endstücke schlossen den stehenden Doppelzylinder unten und oben ab, indem sie die beiden Zylinder leitend verbanden. Die elektrolytische Zerstörung des Zinkmantels, der auf diese Art mit dem Wasser und dem Kupfer ein Primärelement darstellte, lieferte binnen kurzem die Quittung für die unzureichende Beachtung der elektrochemischen Gesichtspunkte. Ich erinnere mich ferner eines Wassermessers, dessen Aluminiumflügel an bronzenen Speichen sass. Die Zerstörung des Aluminiums, das mit der Bronze und dem Wasser eine galvanische Zelle gab, bildete für den Fabrikanten eine schmerzliche elektrochemische Belehrung.

Die beachtenswertesten Gefahren dieser Art entstehen für chemisch verschiedene Metalle im

Seewasser. Eine so grobe Vernachlässigung der zwischen ungleichen Metallen auftretenden Kräfte wie in den besprochenen beiden Fällen wird der Schiffstechniker schwerlich begehren. Damit wird indessen nur die rasche Zerstörung vermieden; für die schwerwiegende Frage der dauernden Beständigkeit von Metallen und Legierungen kommt aber noch die Tatsache in Betracht, dass manche Metalle unter Umständen völlig edel erscheinen, sich jedoch, wenn die Zusammensetzung des Elektrolyten verändert wird oder die Temperatur wechselt, als unedel erweisen. Man fasst alle diese Erscheinungen unter dem Namen der Passivitätserscheinungen zusammen. Passiv werden heisst, die unedlen Eigenschaften einbüßen und unangreifbar werden, aktiv dagegen bedeutet, die unedlen Eigenschaften, d. i. die Angreifbarkeit, zurückgewinnen. Jede Passivitätserscheinung beruht auf einer Oberflächenveränderung. Wenn keine Passivität einträte, würden alle technischen Metalle einschliesslich des halbedlen Kupfers durch Sauerstoff und Wasser schnell zu Grunde gehen.

Die übliche Erklärung der Passivität, die darin besteht, dass man eine Oxydhaut auf dem Metall voraussetzt, ist neuerdings lebhaft angefochten worden, namentlich weil die Haut oft nicht wahrgenommen wird, weil der Versuch, sie ausserhalb der passivierenden Lösung hervorzurufen, vielfach vergeblich ist, weil einzelne chemische Erfahrungen mit dem Bestehen einer solchen Oxydhaut im Widerspruch zu stehen scheinen, und weil der Grad der Passivität alle möglichen Veränderungen aufweist. Ein Teil dieser Gründe scheint mir zu entfallen, wenn man beachtet, dass möglicherweise eine solche Haut gleich einer mechanisch hergestellten Metalllamelle von grosser Feinheit Poren von wechselnder Grösse besitzt, die von dem angreifbaren Grundmetall geringere oder grössere Anteile freilassen. Ich bin geneigt, die Erklärung der Oberflächenveränderung durch Oxydschichten in den praktisch wichtigen Fällen für richtig zu halten. Legt man sie zu Grunde, so beschränkt sich das Problem der Dauerbeständigkeit eines Metalles oder mehrerer, die einander berühren, in Seewasser und ähnlichen lufthaltigen Flüssigkeiten auf die Frage, ob sich eine genügend dichte Schutzdecke auf der Oberfläche herausbildet oder nicht. Keine derartige Schutzdecke ist vollkommen; vielmehr werden die Metalle stets, wenn auch äusserst langsam, angegriffen. Wie rasch die Zerstörung vor sich geht, wird durch die Zusammensetzung der Lösung und durch die Temperatur bestimmt. Die Untersuchung dieser Dinge ist erst im Flusse.

Welche Bedeutung kleine Veränderungen in der Zusammensetzung der Lösung für das Auftreten und Schwinden der Passivität haben, möchte ich an einem Beispiel erläutern, das die

Beständigkeit unseres wichtigsten Metalles, des Eisens, betrifft¹⁾. Man benutzt häufig zur Ver-nichtung elektrischer Energie bei Leistungsver-suchen ein Fass mit Eisenelektroden und einer Füllung von Soda oder Pottaschelösung. Das Wasser wird stürmisch zersetzt, und Ströme von Sauerstoff entweichen am positiven Eisenpol. Aber das Eisen wird nicht merklich verändert; es ist also ausserordentlich passiv geworden. Man benutzt dieses Verhalten zur Konstruktion von Wasserzersetzungs-vorrichtungen, in denen Pottaschelösung zwischen Eisenplatten den Elektrolyten bildet und ein zwischen die Platten gesetztes Diaphragma (Asbestgewebe) die positive und die negative Abteilung der Zelle scheidet. Dadurch werden die Gase auseinander gehalten und können gesonderten Sammelbehältern zugeführt oder zum Schweißen und Schmelzen in gesonderten Leitungen zur Verbrennungsstelle geführt werden. Es kommt dann gelegentlich vor, dass von 50 Eisenanoden eine plötzlich ihre Passivität verliert und schnell oxydiert wird, ohne dass am Material, am zugeführten Elektrolyten oder in der Temperatur irgend ein Unterschied nachzuweisen wäre. Die Erklärung liegt allein darin, dass die Strömung, welche den Inhalt der positiven und negativen Abteilungen unablässig in einen gemeinsamen Mischbehälter ab- und aus ihm in die Zellräume zurückführt, vorübergehend in einem positiven Zellenteil versagt. Dann reichert sich beim Durchgange des Stromes die Kohlensäure im positiven Zellenraum unter Bildung von Bikarbonat an, während sie im negativen Zellenraum, wo Aetzkali entsteht, verschwindet. Sobald aber die Anreicherung an Kohlensäure in der Anodenlösung einen bestimmten Betrag erreicht, schwindet die Passivität des Eisens, und das vorher gegen den elektrolytischen Sauerstoff widerstandsfähige Metall wird rasch zerfressen. Diese gefährliche Anreicherung von Kohlensäure ist bei den besprochenen Apparaten durch bessere Flüssigkeitsbewegung zu vermeiden. Auch Erhitzung des Elektrolyten schützt die Anode, da sie bewirkt, dass die Kohlensäure als Gas entweicht, ehe sie sich in gefährlichem Maasse anreichert hat. Aber die eine wie die andere Abhilfe versagt in dem technisch sehr wichtigen Falle, dass Eisenrohre in feuchtem Erdreich vagabundierenden Strömen ausgesetzt sind. Die Wirkungen, die dabei zu gewärtigen sind, erkennt man aus einem einfachen Versuche. Eine rohe Gusseisen- oder Schmiedeeisenscheibe wird in kohlen-säure-gesättigtem, hartem (Wasserleitungs-) Wasser der anodischen Wirkung eines schwachen Stromes ausgesetzt. Das Eisen geht als doppeltkohl-

1) Die Versuche, welche mich zu den im folgenden kurz geschilderten Ergebnissen geführt haben, sollen späterhin näher beschrieben werden. Haber.

saures Salz reichlich in Lösung. Der Versuch lehrt, dass eine bedeutende Wahrscheinlichkeit für den Angriff des Eisens vorhanden ist, wenn ein vagabundierender Strom es in feuchtem kohlen säurereichem Erdreich trifft. Es gibt natürlich eine einfache Abhilfe, nämlich die Rohre ins Trockne zu legen. Liesse sich das immer ausführen, so gäbe es keine elektrolitischen Zerstörungen durch vagabundierende Ströme. Im feuchten Erdreich hängt alles davon ab, in welchem Grade das Eisen passiv oder aktiv ist. Dies aber wird durch die chemische Zusammensetzung der Bodenflüssigkeit und durch die Temperatur bestimmt. Mit Spannungsmessungen in Rohrnetzen, wie sie die Elektrotechnik gern ausführt, ist nichts getan. Die allein entscheidenden Kräfte an der Oberfläche des Metalles, wo es das Erdreich berührt, sind, wie alle elektrochemischen Kräfte, gegenüber den Netzspannungen der Kraftwerke winzig. Ob ein paar hundert Volt in irgend welchem merklichen Abstand von der Angriffsstelle durch Ohmschen Widerstand verzehrt werden, ist völlig unerheblich.

Für die zweite Aufgabe der Elektrochemie, Aufspeicherung der Elektrizität durch chemische Vorgänge, hat die Praxis im Bleiakkumulator ein Hilfsmittel geschaffen, das bei ortsfesten Anlagen den Anforderungen genügt, während für tragbare Batterien infolge des hohen Gewichtes der Bleiakkumulatoren unablässig neue Vorschläge gemacht werden. Der Bleisammler hat seine eigene Literatur, und die flüchtigste Skizze seiner Eigenheiten würde einen eigenen Vortrag füllen. Deshalb will ich mich begnügen, einen Punkt aus seinem Verhalten herauszugreifen, der mit den Passivitätserscheinungen auf das innigste zusammenhängt. Negative Bleisammlerplatten stellt man heute vorwiegend in der Weise her, dass Bleioxyde mit Schwefelsäure als Teig in die Maschen oder Riefen eines Gitters oder Rahmens aus Blei eingebracht werden. Positive Platten erzeugt man gern durch den Strom selbst, indem man massive Bleibleche mit wechselnder Oberflächengestalt als Elektroden benutzt. Nimmt man dabei reine Schwefelsäure als Elektrolyten, so tritt alsbald Passivität ein. Das Blei wird nicht mehr merklich angegriffen, sondern es wird Sauerstoff entwickelt. Die Ursache liegt hier zu Tage. Eine braune Haut von Bleisuperoxyd hat sich als abschliessende Decke über das Grundmetall gezogen. Als wichtiger Fortschritt hat sich die Möglichkeit ergeben, durch die Gegenwart von Perchlorsäure oder Salpetersäure im Elektrolyten diese Passivität zu vermindern. Die Deckschicht des Superoxydes bleibt, wenn diese Säuren zugesetzt werden, lockerer, und der Elektrolyt behält Zutritt zum Grundmetall, dessen Anfressung auf diese Art wesentlich erleichtert und

beschleunigt wird. Die Verminderung der Passivität durch Perchlorsäure und Salpetersäure stellt den gebräuchlichsten Weg zur Schnellformation der sogen. Planté-Platten dar. Wenn man aber diese Säuren im Elektrolyten während des Gebrauches der Zelle lassen würde, so würde das Bleigerüst der positiven Platte in Kürze durchgefressen und der Sammler zerstört werden. Deshalb müssen sie in der Gebrauchszelle sorgsam vermieden werden. Die Zerstörung des Bleigerüsts der positiven Platte wird jedoch durch die Reinheit der im Betriebe benutzten Schwefelsäure nicht völlig vermieden, sondern nur auf ein winziges, nicht mehr schädliches, sondern eher erwünschtes Maass verkleinert. Diese im Laufe jahrelanger Beanspruchung wahrnehmbare kleine Anfressung des Bleigerüsts ist ein Beleg für die Bemerkung, dass durch die Passivität die Anfressung nicht vollkommen aufhört, sondern nur stark verlangsamt wird.

Unter den Konstruktionen von tragbaren Akkumulatoren beansprucht in neuester Zeit der Eisen-Nickelakkumulator, um dessen Erfindung Edison und Jungner streiten, technische Geltung. Die wirksame Masse der positiven Platten besteht hier aus Nickelsuperoxyd und Graphit, die der negativen aus fein verteiltem Eisen und Graphit, der Elektrolyt aus starker Kalilauge. Technisch lässt sich gegen den Edison-Jungner-Akkumulator mancherlei einwenden. Während nämlich der Bleisammler $\frac{3}{4}$ bis $\frac{4}{5}$ der hineingeladenen elektrischen Energie wieder hergibt, erhält man von der Nickeleisenzelle nur 50 % der Ladearbeit zurück. Die Entladespannung liegt im Mittel zwischen 1,2 und 1,3 Volt, ist also um $\frac{1}{3}$ niedriger als beim Bleiakkumulator. Die Anzahl der Zellen muss also für eine geforderte Spannung höher gewählt werden. Nimmt man dazu, dass der Nickeleisensammler anerkanntermaassen wesentlich teurer herzustellen ist, dass er, auf die Einheit der Kapazität bezogen, mehr Raum einnimmt als die Bleizelle, und dass das Ueber-schäumen und Ueberkriechen der Lauge ungemein schwer ganz zu vermeiden ist, so wird man grosse Vorzüge erwarten müssen, um ihm neben dem Bleisammler eine Bedeutung zuzuerkennen. In der Tat besitzt er die wichtigen Eigenschaften, bei gleichem Gewicht für die Einheit der Kapazität geringere Abnutzung zu zeigen und stärkere Lade- und Entladestromstärken zu vertragen. Auf 1 kg Zellengewicht vermag er 30 Wattstunden zu liefern und verträgt bei dieser leichten Bauart, dass ihm die Ladung innerhalb einer Stunde entzogen oder zugeführt wird, ohne dass er Schaden nimmt, während Bleisammler, die für 1 kg Zellengewicht gleich viel Elektrizität aufspeichern, selbst bei viel langsamerer Ladung und Entladung ein vergängliches Dasein haben.

Theoretisch führt der Eisensammler noch einmal zur Passivitätsfrage zurück. Er ist ein Zeuge zu gunsten der Vorstellung, dass die Passivität des Eisens auf einer oxydischen Decke beruht; denn die Wirksamkeit des fein verteilten Eisens bei seinem Betriebe fordert die Erklärung, dass es abwechselnd in den oxydischen und metallischen Zustand bei der Ladung und Entladung übergeht. Die Oxydierbarkeit in Kalilauge, in der wir sonst metallisches Eisen für passiv und unangreifbar ansehen, scheint danach festzustehen.

Indem ich zu dem dritten Abschnitt, der Benutzung des Stromes für elektrochemische Zwecke, übergehe, möchte ich zwischen den elektrolytischen und nichtelektrolytischen Formen der Stromverwertung unterscheiden. Auf den elektrolytischen Formen lastet gemeinsam die durch das Faradaysche Gesetz gegebene Beschränkung, dass der chemische Vorgang stets kleiner Spannung und grosser Elektrizitätsmenge bedarf. Darin liegt ein Gegensatz zu dem Bedürfnis des Elektrotechnikers, die elektrische Energie mit möglichst hoher Spannung und kleiner Stromstärke zu erzeugen und zu verteilen. Man kann diesen Gegensatz unter gewissen Umständen durch die Benutzung des Prinzips der Mittelleiter überbrücken, auf das ich später eingehen werde. In den meisten Fällen bleibt aber nichts übrig, als die elektrolytische Apparatur in zahlreiche kleine, hintereinander geschaltete Einheiten zu zerlegen. Auch dann noch bleibt eine gewisse Unstimmigkeit der technischen Grössenverhältnisse übrig. Ein chemischer Vorgang vollzieht sich im Reaktionsgemisch gleichzeitig mit der ganzen Masse; der elektrolytische Vorgang hingegen ist auf die Berührungsfläche der Elektrode mit der Lösung beschränkt, und die Flüssigkeitsmenge stellt nur den Vorrat dar, aus dem die in der Reaktionsfläche verbrauchten Stoffe sich ersetzen, und in welche die erzeugten Stoffe übergehen. Die Stromdichte und damit die Geschwindigkeit der Umsetzung in der Reaktionsfläche ist ohne störende Nebenwirkung nicht über gewisse von Fall zu Fall wechselnde Grenzen zu steigern. Das Ergebnis ist, dass das Ausbringen für die Raumeinheit bei den elektrolytischen Apparaten verhältnismässig niedrig und die Anlage für eine bestimmte Erzeugung verhältnismässig gross ausfällt. Rechnet man die auf der Hand liegende Tatsache dazu, dass die elektrische Energie im allgemeinen gegenüber der Wärme, die das Haupthilfsmittel des Chemikers ist, kostspielig ist, so erklärt sich leicht, dass elektrolytische Verfahren besondere Vorteile bieten müssen, wenn sie sich im Wettbewerb mit den chemischen behaupten oder gar sie verdrängen sollen.

Wenn elektrochemische Verfahren in der Metallurgie dazu dienen sollen, unreine Hütten-

erzeugnisse in reine Metalle zu verwandeln, tritt noch ein weiterer Gesichtspunkt hinzu. Hier, wo ein Metall von dem andern getrennt werden soll, macht sich geltend, dass die Verwandtschaft zur positiven Elektrizität allen Metallen gemeinsam ist, und dass die Unterschiede in dem Grade dieser Verwandtschaft bei einigermaßen ähnlichen Metallen nicht sehr gross sind. Damit bei einer Elektrolyse ein bestimmtes Metall in reinem Zustande fällt, werden deshalb andere verwandte Metalle im Elektrolyten nur in gewisser Beschränkung hinsichtlich der Art und hinsichtlich der Konzentration zugegen sein dürfen. Dieser Gesichtspunkt ist so bedeutsam, dass man für die Metalle der Spannungsreihe vom Zink bis zum Kupfer sagen kann: Es ist alles mit reinen und nichts mit unreinen Elektrolytlaugen technisch durchzuführen, und die Schwierigkeit besteht nicht darin, den gewünschten Metallniederschlag elektrisch zu erzeugen, sondern chemisch dafür zu sorgen, dass die verwendete Lauge im regelmässigen Betrieb genügend rein bleibt.

Die bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Elektrometallurgie wässriger Lösungen haben eine grosse Fruchtbarkeit der elektrochemischen Verfahren und eine Einführung in die technische Praxis dort ergeben, wo es sich darum handelt, ein nahezu reines Metall vollständig zu reinigen und ihm dabei einen kleinen, hochwertigen Rückhalt an sonst schwer gewinnbarem Fremdmetall zu entziehen. So raffiniert man etwa 99 prozentiges Kupfer in ausserordentlichen Mengen zu reinem Elektrolytkupfer, indem man das Metall anodisch löst, wobei ein an Silber und Gold reicher Schlamm zurückbleibt, und es kathodisch rein niederschlägt. In derselben Weise raffiniert man Silber, um Gold und Platinmetalle, sowie Gold, um Platinmetalle davon zu trennen. Die Ausführungsform ist in allen diesen Fällen ähnlich. Während aber die Anlagen der Kupferraffinierung wegen der gewaltigen Menge der täglichen Erzeugung, die in den grossen Werken 100 Tonnen Kupfer übersteigt, die mächtigsten sind und eine grosse Vollkommenheit der mechanischen Durchbildung zeigen, halten sich die Silberaffinationen in bescheidenerem Umfange, während die Goldraffinerien kleine Betriebe sind.

Die Raffination der Metalle erfolgt meist in zahlreichen einzelnen Zellen, deren jede sehr kleine Spannung verbraucht. Zum Raffinieren von Kupfer ist aber noch ein zweites Verfahren eingeführt, an dem ich das Prinzip der Mittelleiter erläutern möchte. Wenn man eine isolierte Kupferplatte in einen Trog mit einer Kupfervitriollösung hängt, durch den der elektrische Strom fliesst, so dass der positive Strom auf dem Wege von der einen zu der anderen Elektrode die Kupferplatte trifft, so kann er in sie

nicht eindringen, ohne Kupfer an ihr niederzuschlagen, und er kann auf ihrer Gegenseite nicht in die Lösung zurücktreten, ohne Kupfer zu lösen. Beim Durchgang durch die isolierte Kupferplatte ruft er also auf der Eintrittsseite dieselbe Veränderung hervor, die an einem negativen Pole der Stromleitung stattfindet, während die Veränderung an der Austrittsseite die gleiche ist wie an einem positiven Kupferpol. Auf der einen Seite wächst also Elektrolytkupfer auf, auf der anderen wird Kupfer gelöst. Die Anwendung dieses Prinzipes, welche in zwei der grössten amerikanischen Raffinerieen stattfindet, ermöglicht eine grosse räumliche Zusammendrängung der Anlage und eine starke Verminderung in der Anzahl der benutzten Apparate. Das Verfahren eignet sich indessen nur für relativ reines Anodenkupfer.

Eine andere Anwendung des Mittelleiterprinzipes zeigt die Vorrichtung, die Siemens & Halske nach einer Kellnerschen Erfindung für die Herstellung von Bleichlauge aus Kochsalzlösung für die Textilindustrie und Papierindustrie in den Verkehr bringen. In dieser wird anodisch Chlor, kathodisch Wasserstoff und Natronlauge erzeugt. Der Wasserstoff entweicht, während Chlor und Natronlauge die Bleichflüssigkeit bilden.

Den elektrometallurgischen Verwendungen der Elektrolyse reiht sich als wichtiges Glied die grossindustrielle Verwertung an, welche die elektrolytische Zersetzung von Chlorkalium- und Kochsalzlösung gefunden hat. Der chemische Weg vom Chlorkalium und Chlornatrium zu den Bedarfsgegenständen des Tageslebens und der Industrie, dem Aetznatron und Chlorkalk, ist weit. Die Elektrochemie hingegen erzeugt diese Stoffe in einem Vorgang, indem sie an der Kathode kaustische Lauge, an der Anode Chlor liefert, das nur in Kalkkammern geführt zu werden braucht, um in Chlorkalk überzugehen. In der Kellnerschen Vorrichtung zur Bereitung von Bleichlauge tritt bei der Elektrolyse des Kochsalzes Chlor und Natronlauge auf, die sich mischen und dabei zu Bleichlauge vereinigen. Wenn man das Aetznatron gewinnen will, so muss man diese Vermischung hindern, und dazu sind zwei Wege gangbar: Man kann als Kathode Quecksilber verwenden, das in raschem Strome durch den Zersetzungsraum rinnt, das Natrium aufnimmt und in der Gestalt eines leicht beweglichen Amalgams in einen anderen Raum überführt, wo es sich durch Berührung mit Wasser und Eisen zersetzt. Dabei entsteht Natronlauge, Wasserstoff entwickelt sich und entweicht am Eisen, und reines Quecksilber bildet sich zurück. Diese Verwendung des Eisens, das mit dem Amalgam ein kurz geschlossenes Primärelement darstellt, ist für die Entwicklung des Verfahrens von grosser Bedeutung gewesen.

Der andere Weg besteht darin, dass man die Flüssigkeitsbewegung aus dem Raume, wo die Natronlauge auftritt, in denjenigen, wo sich das Chlor entwickelt, also von der Anoden- zur Kathodenseite, hindert. Die einfachste Vorrichtung dazu ist ein Diaphragma, und die Aufgabe, ein passendes Diaphragma zu finden, ist im vorliegenden Fall auf verschiedene Weise gelöst worden. Asbestpapier oder Asbestgewebe, zu dessen Versteifung ein mit dem Pinsel aufgetragener Anstrich von Zement dient, bildet eine in Amerika sehr verbreitete Ausführungsform. In Deutschland wird gern Zement verwendet, dem man die erforderliche Porosität dadurch erteilt, dass man ihm ein Salz zufügt, das sich später beim Gebrauch ohne Störung wieder herauslaugen lässt, im vorliegenden Falle Kochsalz. Man kann die Vermischung der Anoden- und Kathodenlösung auch dadurch verhindern, dass man die Anode in das Innere einer Glocke bringt und die Kathode aussen anordnet, so dass der Austausch der Lösungen um den tief hinabreichenden Rand der Glocke herum vor sich gehen muss. Auch dieser Weg ist erfolgreich beschritten worden.

Die Kochsalzelektrolyse führt in das Gebiet der elektrolytischen Vorgänge in schmelzflüssigen Bädern hinüber. Man hat mit Erfolg den Versuch gemacht, die Elektrolyse des Kochsalzes in wässriger Lösung durch die Elektrolyse in schmelzflüssigem Zustande zu ersetzen, indem man Graphit als Anode und eine Schicht rasch fließenden Bleies als Kathode verwandte. Das Blei nimmt das entstehende Natrium auf, und die entstehende Legierung wird durch einen Dampfstrahl zersetzt, der sie in geschmolzenes Aetznatron und Blei zerlegt, während der Wasserstoff brennend entweicht. Diese feuerflüssige Elektrolyse des Kochsalzes ist aber erst an einer Stelle im Gebrauch. Die zuvor beschriebenen anderen Formen sind hingegen sämtlich in verschiedenen grossen Fabriken in Benutzung, ohne dass sie indessen das chemische Verfahren ganz verdrängt haben. Auf einigen anderen Gebieten hingegen hat die feuerflüssige Elektrolyse jede andere Gewinnungsart der von ihr hergestellten Stoffe beseitigt. Darunter ist die Erzeugung des metallischen Natriums und des Aluminiums wichtig. Das metallische Natrium durch die Elektrolyse geschmolzenen Kochsalzes zu gewinnen, bietet so grosse Schwierigkeiten, dass man es allgemein vorzieht, sich des geschmolzenen Aetznatrons als Elektrolyten zu bedienen. Aluminium wird aus einer Schmelze von Tonerde und Kryolith gewonnen. In der Industrie führt man die elektrolytische Darstellung des Aluminiums in Kohlentrogen von der Form einer Fleischermulde aus, in welche Kohlenstäbe als Anoden hineinreichen, während die Mulde selbst die Kathode bildet.

Wirft man einen Blick auf diejenigen Anwendungen des Stromes für chemische Zwecke, welche das Faradaysche Gesetz nicht mehr beherrscht, so treten zunächst die Verfahren entgegen, bei denen die Elektrizität nur als Heizquelle benutzt wird. Das kann manchmal darum zweckmässig sein, weil man das Innere der Reaktionsmasse heizen will, während die gewöhnliche Form der Heizung meist Zuführung der Wärme von aussen verlangt. Wenn die Wärme aber von aussen zugeführt wird, so lässt sich nicht vermeiden, dass die Wandung des Gefässes am stärksten heiss wird und dass sie bei der hohen Temperatur mit den Umsetzungsprodukten, die im Innern des erhitzten Raumes auftreten, in Berührung kommt. Bei der elektrischen Innenheizung hingegen ist es leicht, eine Schicht unveränderten Rohstoffes an der Wandung, die kalt bleibt, zu erhalten und diese dadurch vor einem Angriff durch die Umsetzungsprodukte zu schützen. Dieser Umstand, verbunden mit der höheren Wärmeausnutzung, die bei elektrischer Innenheizung zu erreichen ist, hat bewirkt, dass die Innenheizung sich für mehrere Verwendungen eingeführt hat, bei denen die Temperatur keineswegs so hoch ist, dass man sie nicht auch mittels gewöhnlicher Verbrennung erreichen könnte. Ich nenne als Beispiele die Erzeugung des Phosphors und des Schwefelkohlenstoffes.

Der andere Vorzug der elektrischen Heizung, die Möglichkeit, eine sehr hohe Temperatur zu erreichen, wird in mannigfachen Fällen nutzbar gemacht. Man pflegt die verwendeten elektrischen Öfen danach zu unterscheiden, ob die Hitzwirkung in einem oder einigen mächtigen Lichtbögen ausgeübt wird, oder ob man die hohe Temperatur über einen grösseren Raum ausbreitet, indem man feste Leiter durch einen starken Strom zu intensiver Weissglut bringt. Die zweite Art der Öfen wird beispielsweise zur Erzeugung von Graphit aus Kohle verwendet. Beschickt man einen solchen Ofen statt mit Kohle mit Kohle, Sand und passenden Zuschlägen, so erhält man Karborundum, dessen Verwendung zum Schleifen bekannt ist. Diese Öfen heissen Widerstandsöfen, weil die erhitzten Gebilde als Widerstand im Stromkreis liegen. Die andere Hauptform der elektrischen Öfen, der Lichtbogenofen, wird in der Carbidindustrie allgemein verwendet. Ausser Carbid gewinnt man durch die Lichtbogenerhitzung eine Reihe von streng flüssigen Legierungen, unter denen Ferrosilicium die bedeutsamste ist.

Das meiste Interesse erweckt zur Zeit die Frage, ob es möglich ist, die Elektrothermie in die Industrie des Eisens einzuführen. Die Erzeugung des Roheisens im Hochofen ist ein Vorgang, bei dem die Hälfte bis drei Viertel der angewandten Koks lediglich zur Erzeugung von Wärme dienen und durch elektrische Heizung

ersetzt werden können. Der Rest der Koks ist für die chemische Reduktion unentbehrlich. Die Frage, unter welchen Bedingungen man die elektrische Heizung statt der Koksheizung im Hochofen wirtschaftlich durchführen kann, lässt sich im allgemeinen dahin beantworten, dass die elektrische Pferdekraft pro Jahr nicht mehr kosten darf als die Tonne Koks. Das sind Verhältnisse, die in den grossen Industrieländern nirgends gegeben sind. Anders liegt es bei der Erzeugung von Stahl aus Roheisen. Hier hängt alles davon ab, welche Stahlsorte erzielt wird, und zum wenigsten eine Anlage zu Gysinge in Schweden hat den Beweis erbracht, dass man Tiegelgussstahl durch elektrische Raffinierung erhalten kann, dessen ausgezeichnete Eigenschaften die verhältnismässig hohen Kraftkosten ertragen. Die unmittelbare Erzeugung von Stahl aus Erzen auf elektrothermischem Wege ist mehrfach unternommen worden, jedenfalls aber nur mit besonders ausgesuchten Erzen und unter hohem Kraftaufwand möglich.

Die erwähnten Verfahren betrafen die Erhitzung fester Stoffe. Am wichtigsten aber ist vielleicht die Frage der elektrischen Erhitzung von Gasen, insbesondere von Luft. Die Bestandteile der Luft, der Stickstoff und der Sauerstoff, vermögen sich miteinander zu vereinigen, wenn die Temperatur, auf die wir sie bringen, genügend hoch ist. Der Stickstoff der Luft verbrennt dann mit dem Sauerstoff, und das entstehende Stickoxyd kann weiter in Salpetersäure und Nitrate verwandelt werden. Die zur Zeit vollkommenste Erhitzungsvorrichtung besteht in einem Hochspannungs-Wechselstrombogen, der durch ein Gleichstrom-Magnetfeld zu einer Bogen-scheibe von mehr als 1 m Durchmesser ausgebreitet wird. Das Verfahren, das erst in der Entwicklung begriffen ist, hat deshalb besondere Bedeutung, weil es Hoffnung auf einen Ersatz des Salpeters erweckt, den wir bisher aus Chile beziehen. Dieser Ersatz ist ein dringendes Bedürfnis, da die chilenischen Lager in absehbarer Zeit der Erschöpfung entgegengehen. Die ausserordentliche Bedeutung der elektrochemischen Salpeterbereitung beruht wesentlich mit darauf, dass der Verbrauch an Kraft und die dadurch bedingten Kosten den wirtschaftlich günstigen Umfang nicht überschreiten. Denn die nitrosen Dämpfe, die man mit 1 Kilowatt im Jahr erzeugen kann, reichen aus, um 900 kg 100 prozentige Salpetersäure zu liefern, die in der Form des Chilesalpeters mehr als 200 Mk. Wert darstellen.

Das Gebiet der elektrolytischen und der elektrochemischen Verfahren ist gross und vielfach durchgearbeitet. Neben ihnen bestehen einige Verfahren, die theoretisch minder durchsichtige und praktisch bisher schlechter beherrschte Beziehungen der elektrischen zu den chemischen Vorgängen für gewisse Sonderzwecke

nutzbar machen. Hier sind besonders die Wirkung der stillen elektrischen Entladung auf Gase und Dämpfe und die kataphoretischen Erscheinungen zu nennen. Beide Arten von elektrischer Wirkung stehen im Gegensatz zu den elektrolytischen, insofern sie nicht durch das Faradaysche Gesetz beherrscht werden. Die Kataphorese teilt mit den technisch-elektrolytischen Vorgängen die Eigenschaft, dass sie allein durch Gleichstrom hervorgerufen wird. Die stille elektrische Entladung kann sich gleich den elektrochemischen Vorgängen den Wechselstrom wie den Gleichstrom dienstbar machen, wird aber praktisch ausschliesslich mit Wechselstrom ausgeführt. Die stille elektrische Entladung, die in den mannigfaltigsten Gasen unter der Wirkung eines elektrischen Hochspannungsfeldes chemische Veränderungen hervorruft, ist ein willkommenes Mittel zur Ozonisierung der Luft. Ihre Wirkung hat erhebliche technische Bedeutung, weil das Ozon ein wichtiges Hilfsmittel ist, um Wasser sicher und einfach zu entkeimen.

Die kataphoretischen Erscheinungen bestehen darin, dass in einer schlecht leitenden Flüssigkeit, welche feste Partikeln enthält, unter der Wirkung eines Gleichstromes eine relative Verschiebung der Flüssigkeit gegen die festen Massen stattfindet. Eine solche schlecht leitende Flüssigkeit, die mit festen Stoffen durchsetzt ist, hat man im Torf vor sich. Legt man ein Stück Torf zwischen zwei siebförmige Elektroden, die Gleichstrom zuführen, so fliesst das Wasser an der Kathode dauernd ab. Der Torf enthält 85 bis 90 % Wasser und lässt sich mechanisch sehr schwer entwässern. Die Kataphorese erlaubt, einen Teil des Wassers mit verhältnismässig kleinem Kraftaufwand zu entziehen, da mit 1 Kilowattstunde etwa 70 Liter Wasser entfernt werden. Es ist von wesentlicher Bedeutung, dass das Gefüge des Torfes dabei verändert wird, so dass der Rest des Wassers hinterdrein leicht durch gewöhnliches Trocknen beseitigt werden kann. Die Flüssigkeitsbewegung ist bei dieser wie bei allen anderen kataphoretischen Erscheinungen der Stromstärke proportional. Die Proportionalität ist aber nicht durch das Faradaysche Gesetz geregelt, sondern wechselt bei den verschiedenen Stoffen und ändert sich bei jedem einzelnen mit der Korngrösse. Bei der Kataphorese tritt an den beiden Polen wie bei der Gleichstromelektrolyse eine chemische Umsetzung ein. Bei schlecht leitenden Flüssigkeiten, bei denen das Spannungsgefälle im Elektrolyten hoch ist, verschwindet aber der Kraftbedarf für die elektrochemische Umsetzung an den Polen gegenüber dem Kraftbedarf für die Verschiebung der Flüssigkeit. Je besser leitend die Flüssigkeit ist, je schwächer also unter gleichen Verhältnissen das Spannungsgefälle pro Längeneinheit des Stromweges wird, um so

geringer werden die kataphoretischen Wirkungen. Die praktische Anwendung der Kataphorese zum Trocknen von Torf verlangt einen Kraftaufwand, der mit der Verbrennung von $\frac{1}{5}$ des gewonnenen Torfes zu decken ist. Der Nutzen liegt also zu Tage, wenn es gelingt, die rein mechanische Arbeit bei der Ausführung des Verfahrens auf einen genügend kleinen und darum wirtschaftlich zufriedenstellenden Umfang zu bringen.

Die kataphoretische Trennung der Flüssigkeit von schwebenden Teilen greift bereits aus dem Gebiete der Chemie in das der technischen Physik über, weil die zur Trennung gelangenden Gebilde nicht mehr chemische Verbindungen, sondern mechanische Gemenge sind, an deren Eigenschaften mechanische Trennungsmittel scheitern. Sie erinnert durch diese Eigentümlichkeit an die metallurgischen Aufbereitungsverfahren, bei denen der elektrische Strom ebenfalls ein wichtiges Hilfsmittel abgibt.

Der flüchtige Gang durch die Anwendungen der Elektrochemie in der Technik hat zahlreiche nicht unwesentliche Verfahren unberührt gelassen. Aber er wird zur Genüge gezeigt haben, dass die Elektrochemie mit Erfolg in die mannigfaltigsten Zweige des technischen Wesens eingreift. Die Entwicklung der Elektrochemie kämpft mit der Schwierigkeit, dass ihre theoretischen Grundlagen noch wenig verbreitet sind. Ihre Hilfsmittel sind kein Handwerkszeug, das ohne eine besondere geistige Schulung erfolgreich zu handhaben ist. Wohl sind ihre technischen Erfolge nicht vom Schreibtische des Theoretikers ausgegangen, sondern die Beobachtung hat überall die Quelle gebildet. Aber der Mangel einer theoretischen Bildung hat einen grossen, nutzlosen Aufwand von Zeit und Arbeit bedingt. Wenn auf elektrochemischem Gebiete die Theorie die glückliche Anfangsbeobachtung nicht ersetzt, so hilft sie doch auf das nachdrücklichste bei ihrer Verfolgung. Auf jedem Gebiet elektrochemischer Betätigung findet man hinter den einfachen Tatsachen die schwierigeren Fragen, deren Beurteilung einer Schulung in der Denkweise der physikalischen Chemie erfordert. Die Entwicklung unseres Unterrichtes verhilft allmählich den physikalisch-chemischen Anschauungen zu einer Ausbreitung bei den Chemikern; die Vertreter des elektrotechnischen Faches und die Ingenieure im weiteren Sinne stehen ihnen aber geistig noch sehr fern. Um so wichtiger wäre es, wenn auf jenen Gebieten, welche Maschinenwesen, Elektrotechnik und Elektrochemie teilen, eine engere Fühlung der getrennten Kreise sich ausbilden würde. Die Lösung gemeinsamer Aufgaben, wie sie die Dauerbeständigkeit der Metalle in Berührung mit leitenden Flüssigkeiten, die Wirkungen vagabundierender Ströme, die Verrostung der Dampfkessel bieten, wird dann schwerlich lange auf sich warten lassen.