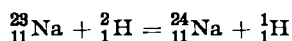


Natrium oder Natriumsalzen mit hochbeschleunigten Deutonen (Schwerer Wasserstoff). Es findet dabei eine Reaktion statt, welche nach der Gleichung



verläuft. *Lawrence* hat schon mit seiner Apparatur, die 1  $\mu\text{A}$  bei einer Beschleunigung durch  $2,15 \cdot 10^6$  V liefert, Radionatrium-Präparate gemacht, die, wie er berichtet,  $10^7$   $\beta$ -Teilchen pro sec lieferten. Er glaubt, bald mehr als 100mal stärkere Präparate herstellen zu können.

8. Es bleibt schließlich, nachdem heute so viele verschiedene Elementarteilchen bekannt geworden sind, noch die Frage zu erörtern, aus welchen Bestandteilen die Kerne voraussichtlich aufgebaut sind. *Heisenberg*<sup>3)</sup> vertritt die Ansicht, daß man die Kerne zusammengesetzt denken soll aus Protonen und Neutronen. Die Protonen üben aufeinander die *Coulombsche* Abstoßung aus. Nimmt man nun an, daß in Entfernungen von der Größenordnung der Kerndimensionen zwischen den Neutronen untereinander und zwischen Protonen und Neutronen Anziehungskraft

<sup>3)</sup> „Die Rolle der Neutronen beim Kernaufbau“, diese Ztschr. 46, 799 [1933].

besteht, wobei die Anziehung zwischen den letztgenannten wesentlich größer ist als die zwischen zwei Neutronen, dann kann man in der Tat die Existenzfähigkeit einer begrenzten Zahl stabiler Kerne, wie sie in der Natur beobachtet wird, verständlich machen. Baut man zu viele Protonen in den Kern ein, so wird er instabil infolge der *Coulombschen* Abstoßung. Das kann man kompensieren durch Hinzufügung von Neutronen, aber wenn die Neutronenzahl zu groß wird, dann kann man wieder Energie gewinnen und die Stabilität erhöhen dadurch, daß ein Neutron unter Abspaltung eines Elektrons zu einem Proton wird. Daß ein solches Elektron erst entstehen muß und nicht von Anfang an da ist, dürfte kein Hindernis für das Verständnis bilden, nachdem wir gesehen haben, daß Elektronen und Positronen durch Materialisierung von Strahlung entstehen und auch wieder selbst zerstrahlt werden können. Wie sich das Bild über die Zusammensetzung der Kerne in Zukunft noch gestalten mag, eines ist jetzt schon sicher, nämlich, daß wir heute schon vielerlei Methoden besitzen, um die Kerne zu zerlegen, um so nicht nur bekannte chemische Elemente in einander umzuformen, sondern auch neue, bisher unbekannte, Elemente zu erzeugen. [A. 54.]

## Die Bedeutung der physikalischen Chemie für die angewandte Elektrochemie.<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. G. GRUBE, Stuttgart.

(Eingeg. 11. Juni 1935)

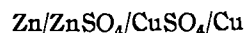
In einem Brief vom 20. März 1800 teilte *Volta* dem Präsidenten der Royal Society in London die Entdeckung der nach ihm benannten Säule mit und stellte damit eine Stromquelle zur Verfügung, die die Möglichkeit eröffnete, die elektrolytische Wirkung des Stromes auf wäßrige Lösungen und auf Salzschnmelzen zu untersuchen. Wir können diesen Zeitpunkt als die Geburtsstunde der wissenschaftlichen Elektrochemie bezeichnen. In den folgenden Jahren untersuchten zahlreiche Forscher die Zersetzungserscheinungen, die beim Durchgang des Stromes durch Salzlösungen auftreten. Man fand die Zerlegung des Wassers in gasförmigen Wasserstoff und Sauerstoff, und *Davy* krönte diese Forschungen im Jahre 1807 durch die Darstellung der Alkalimetalle Kalium und Natrium.

Die wissenschaftliche Forschung der nächsten Jahrzehnte beschäftigte sich zunächst mit der Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten des von der *Volta'schen* Säule gelieferten Stromes. *Ohm* entdeckte 1827 das nach ihm benannte Gesetz, und 1833 fand *Faraday* den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der aufgewendeten Strommenge und der Menge der Zersetzungsprodukte der Elektrolyse.

Ein anderes Ziel war die Verbesserung der als einzige Stromquelle verfügbaren galvanischen Elemente<sup>2)</sup>. Schon *Volta* hatte seine Säule durch eine Batterie aus einzelnen Glaszellen ersetzt und so die bei der Säule unvermeidlichen Nebenschlüsse beseitigt. Ein viel untersuchtes Problem war durch die Tatsache gegeben, daß die von galvanischen Elementen gelieferten Ströme nach Einschalten des Elementes dauernd schwächer wurden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen, an denen *Schönbein* maßgebend beteiligt war, bestand in der Feststellung, daß die Erscheinung auf die Polarisation durch den entladene Wasserstoff zurückzuführen sei.

Damit war der Weg bereitet zur Anwendung der Depolarisatoren, und *Grove* konstruierte 1833 das erste derartige Element, in dem Platin in Salpetersäure als Depolarisator als positive Elektrode diente. 1840 ersetzte

*Cooper* das Platin durch Kohle bzw. Graphit, und 1841 verwendete *Bunsen* die von ihm zuerst hergestellte Kunstkohle als Elektrode. Schon vorher, im Jahre 1826, hatte *Daniell* mit der Kombination



eine neue Art von Elementen vorgeschlagen, bei denen nicht mehr die Entladung des Wasserstoffes, sondern die Metallabscheidung der elektromotorisch wirksame Vorgang an der positiven Elektrode ist.

Das Zink-Kohle-Element erfuhr dann seine wichtigste Ausgestaltung durch *Leclanché* 1865, der Braunstein als festen Depolarisator verwandte. Seine heutige Form erhielt dieses Element durch *Lessing* in Nürnberg.

Trotz all dieser Fortschritte war die in galvanischen Elementen erzeugte elektrische Energie viel zu teuer, als daß man daran denken konnte, eine industrielle Produktion auf Grund elektrolytischer oder elektrothermischer Verfahren aufzubauen. Eine geringfügige Anwendung fand die Elektrolyse schon um die Mitte des neunzehnten Jahrhunderts, und hier begegnen wir unter den Pionieren dieser ersten industriellen Anwendung der Elektrolyse dem Manne, der durch sein Wirken die heutige Entwicklung ermöglicht hat, *Werner von Siemens*. *Siemens*<sup>3)</sup> meldete 1842 in Preußen ein Patent an, das die galvanische Vergoldung und Versilberung aus der Cyanid- bzw. Thiosulfatlösung schützte. Er hat dann im Jahre 1866 durch die Entdeckung des dynamo-elektrischen Prinzips den Weg bereitet für die heutige Entwicklung der Elektrotechnik und damit auch der technischen Elektrochemie.

*Heß*<sup>4)</sup> hat darauf hingewiesen, daß andererseits in den Anfangszeiten der Wunsch, elektrochemische Verfahren in Betrieb zu bringen, die Entwicklung des Dynamobaues gefördert hat. Die ersten großen Dynamomaschinen, die in Deutschland aufgestellt wurden, dienten zur elektrolytischen Metallabscheidung. Bei der norddeutschen Affinerie in Hamburg wurde 1875 die Gewinnung von Kupfer und Gold durch Elektrolyse und um die gleiche Zeit die elektrolytische Gewinnung von Kobalt in Uhlmannsdorf

<sup>1)</sup> Zusammenfassender Vortrag auf der 40. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft vom 30. Mai bis 2. Juni in Berlin.

<sup>2)</sup> Näheres über die historische Entwicklung der galvanischen Elemente bei *A. Güntersulze*, Galvanische Elemente, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle 1928, S. 46 ff.

<sup>3)</sup> *Werner von Siemens*, Lebenserinnerungen, Verlag Julius Springer, Berlin 1892, S. 88.

<sup>4)</sup> *J. Heß*, Chem. Ind. 52, 1 [1929].

in Angriff genommen. Von 1886 datieren die Versuche zur Gewinnung des Aluminiums von *Hall* in Amerika, von *Hérault* in Frankreich und von *Kilian* in Deutschland, die wenige Jahre später zur technischen Erzeugung führten. 1890 begann *Castner* in England Natrium zu fabrizieren, und im gleichen Jahr wurde von *Stroof* in Griesheim die erste Anlage zur Darstellung von Chlor und Alkali nach dem Diaphragmenverfahren errichtet. 1891 kam die erste Chloratfabrik in Vallorbes in Gang. Anfang der neunziger Jahre wurde dann Calciumcarbid auf elektrothermischem Wege zuerst durch *Moissan* und *Bullier* in Paris und von *Willson* in Amerika produziert.

Als um das Jahr 1890 diese vielseitige Entwicklung der elektrochemischen Industrie einsetzte, hatte die wissenschaftliche Elektrochemie schon grundsätzliche Ergebnisse gewonnen. In seinen Arbeiten über die Überführungserscheinungen in Lösungen aus den Jahren 1853—1859 hatte *Hittorf* neue Anschauungen über den Stromdurchgang durch Elektrolyte entwickelt, *Kohlrausch* hatte den Widerstand der Elektrolyte messen gelehrt und seine Forschungen über das Leitvermögen der Lösungen durch die Auffindung des Gesetzes von der unabhängigen Wanderung der Ionen (1876) zu einem großen Erfolge geführt. Andererseits hatten *Gibbs* (1878) und *Helmholtz* (1882) die grundlegende Erkenntnis gewonnen, daß bei der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie im galvanischen Elemente nicht die gesamte Energie maßgebend ist, die beim Ablauf des chemischen Vorganges frei wird, sondern ein anderer Energiebetrag, die freie Energie, die kleiner, aber auch größer sein kann als die Gesamtenergie. Es folgte dann jenes Jahrzehnt glänzenden wissenschaftlichen Aufschwungs, in dem *Arrhenius*, aufbauend auf der Lösungstheorie von *van't Hoff*, die Theorie der freien Ionen entwickelte (1887), *Nernst* die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung aufstellte (1888) und *Le Blanc* den Nachweis führte, daß die *Nernstsche* Theorie nicht nur die Erscheinungen der galvanischen Stromerzeugung, sondern auch die der Elektrolyse umfaßt (1891—1893).

Dieser historischen Entwicklung entsprechend ist die Elektrochemie ein besonders geeignetes Objekt, um zu zeigen, wie neben den großen empirischen Leistungen der technischen Pioniere die wissenschaftliche Forschung die industrielle Entwicklung außerordentlich gefördert hat. Wir können die gesamte industrielle Elektrochemie in die drei großen Anwendungsgebiete der Erzeugung von elektrischer Energie in galvanischen Elementen, der Elektrolyse der wäßrigen Lösungen und der Salzschnmelzen, und der elektrothermischen Reaktionen einteilen.

Betrachten wir zunächst kurz die **galvanischen Elemente**, so finden von diesen auch im Zeitalter der Dynamomaschine die Akkumulatoren und die *Leclanché*-Elemente in Form der Trockenzellen noch vielseitige Verwendung. Bei den Bleiakkumulatoren<sup>5)</sup> sind im Laufe der letzten Jahrzehnte die altbewährten Elektrodenformen weiter durchgebildet und auch manche neue hinzugekommen. Von diesen seien hier nur die sogenannten Panzerplatten erwähnt, die als positive Platten verwendet werden. Die Panzerplatten bestehen aus Hartgummiröhrchen mit feingeschlitzten Wandungen, in denen als Stromzuleitung und Masseträger ein Bleidraht sitzt, der mit der aktiven Masse umstapft wird. Die Röhrchen werden in einen Rahmen eingesetzt und so zu einer Platte vereinigt. Je nach dem Verwendungszweck werden die verschiedenen Plattenformen in die Batterien eingebaut. Bei den stationären Batterien, bei denen das Gewicht keine ausschlaggebende Rolle spielt, auf eine hohe Lebensdauer Wert gelegt wird und im Betrieb schnelle Ladungen und Entladungen vorgenommen werden

müssen, verwendet man positive Groboberflächenplatten und negative Kasten- oder Gitterplatten. Sollen die Batterien zum Antrieb von Fahrzeugen dienen, wobei eine möglichst große Leistung pro Gewichtseinheit erforderlich ist, so bestehen die positiven und negativen Elektroden aus Gitterplatten, das sind feinmaschige dünne Hartbleigitter, in welche die aktive Masse eingetragen ist. Diese Batterien mit Gitterplatten werden verwendet für Elektromobile und Elektrokarren, als Starterbatterien für Automobile, als Antriebsbatterien für Schiffe und Unterseeboote, als Leuchtungs-batterien für Taschenlampen, Handlampen und Grubenlampen usw.

Für manche Zwecke, z. B. für Rundfunkbatterien, Batterien für Signalanlagen, für Meßzwecke im Laboratorium usw. braucht man Elemente, die nur mit geringen Stromstärken in einem langen Zeitraum entladen werden und ihre Kapazität möglichst lange behalten, also eine möglichst geringe Selbstentladung zeigen. Dies erreicht man durch die Verwendung der positiven Masseplatten, bei denen die Berührungsfläche des Masseträgers mit der Masse möglichst klein gemacht wird.

Bei den Akkumulatoren mit alkalischem Elektrolyten besteht die aktive Masse der positiven Platten immer aus Nickeloxyd, die der negativen entweder aus Eisen oder aus Cadmium. Sie haben eine kleinere Klemmenspannung und einen geringeren Nutzeffekt als die Blei-Akkumulatoren und sind in der Anschaffung teurer als diese. Ihr Vorzug gegenüber den Blei-Akkumulatoren besteht in der größeren Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen und Stromstöße; man verwendet sie dort, wo man trotz rauher Behandlung auf eine lange Lebensdauer Wert legt, und wo die höheren Kosten für die Anschaffung und die Ladeenergie getragen werden können. Das ist z. B. der Fall bei Antrieb von Grubenlokomotiven und Verschiebelokomotiven. Die Frage, welcher von den beiden Akkumulatoren der leichteste ist, also pro Gewichtseinheit mehr Wattstunden aufzuspeichern gestattet, ist schon lange dahin entschieden, daß beide etwa gleichwertig sind. Die Tabelle 1 informiert uns über den augenblicklichen Stand dieser Frage.

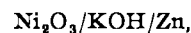
Tabelle 1<sup>6)</sup>.

Wh je kg Elementgewicht bei fünfstündiger Entladung für verschiedene Akkumulatorentypen.

Bleibatterien				Alkalische Nickel-Eisen- oder Nickel-Cadmium-Batterien
mit positiven Groboberflächenplatten		mit positiven Panzerplatten	mit positiven Gitterplatten	
ortsfeste	transportable			
7—8	10—11	17—19	26—30	28

Von den in den letzten Jahren vorgeschlagenen Neukonstruktionen soll hier nur kurz der *Drumm*-Akkumulator<sup>7)</sup> erwähnt werden.

Diese Zelle enthält die Kombination einer Nickeloxyd-elektrode mit einer Zinkelektrode in der Anordnung



die negative Elektrode besteht aus Zink, das galvanisch auf einem als Träger dienenden Drahtnetz aus Nickel oder Monelmetall niedergeschlagen ist. Bei der Entladung geht das Zink in Lösung und wird bei der Ladung wieder abgeschieden. Die Klemmenspannung soll bis zu 1,86 V betragen<sup>8)</sup>, die

<sup>5)</sup> Nach *Clemens*, loc. cit.

<sup>7)</sup> Engl. Pat. 365125, 367338, 385614 [1932], 391458, 401717 [1933].

<sup>8)</sup> Chem. Fabrik 6, 515 [1933].

<sup>6)</sup> Vgl. hierzu *O. Clemens*, Elektrotechn. Z. 56, 49 [1935].

mittlere Entladespannung liegt nach *Lange*<sup>9)</sup> bei etwa 1,65 V. Die Ladespannung wird zu 2,03 V, der Energie-Nutzeffekt zu 75% angegeben. Batterien nach *Drumm* werden mit Subvention der irischen Regierung in Triebwagen auf der Strecke Dublin—Bray verwendet. Nach *Lange*<sup>9)</sup> ergibt der Vergleich der *Drumm*-Zelle mit einem Akkumulator der Deutschen Edison-Akkumulatoren-Compagnie für den ersten 12 Ah/kg, für den letzteren 24 Ah/kg. Rechnet man diese Werte auf Wattstunden unter Annahme einer mittleren Klemmenspannung von 1,65 bzw. 1,2 V um, so erhält man 19,8 bzw. 28,8 Wh/kg. Hiernach ist also die alkalische Zelle mit Eisen- oder Cadmium-Elektroden dem *Drumm*-Akkumulator in bezug auf Gewicht überlegen. Über die Lebensdauer der neuen Zelle ist noch nichts bekannt geworden, die Verwendung eines löslichen Metalles als negative Platte dürfte die Lebensdauer dieser Elektrode stark begrenzen.

Die galvanischen Primärelemente kommen für die Stromerzeugung im großen deshalb nicht in Betracht, weil in ihnen das teure Zink mit dem teuren Sauerstoff der als Oxydationsmittel dienenden Depolarisatoren verbrannt wird. *Wi. Ostwald*<sup>10)</sup> hat schon im Jahre 1894 es als die wichtigste Aufgabe der Elektrochemie bezeichnet, galvanische Elemente zu bauen, in denen die Verbrennung der Kohle oder der mit Hilfe von Kohle gewinnbaren Brenngase mit dem Luftsauerstoff zur Stromlieferung herangezogen wird. Bekanntlich lehrt die Thermodynamik, daß von der Verbrennungswärme der Kohle auch in den besten Dampfmaschinen weniger als 20%, bei der Verbrennung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe in den Verbrennungsmotoren weniger als 40% als nutzbringende Arbeit gewonnen werden kann. Dagegen bestünde die Möglichkeit, bei der „kalten Verbrennung“ im galvanischen Element eine annähernd quantitative Ausnutzung der freien Energie der Heizstoffe zu erzielen und damit durch die Verbrennung von 1 kg Kohle drei- oder viermal soviel Kilowattstunden zu erzeugen, als über die Dampfmaschine bisher möglich ist.

Das hier der Elektrochemie gestellte, wirtschaftlich außerordentlich wichtige Ziel ist zwar im Laboratoriumsmaßstab wenigstens im gewissen Umfang erreicht, aber es war noch nicht möglich, die elektrische Energie im großen auf diesem Wege wirtschaftlich zu erzeugen.

Ein praktisches Ergebnis wurde insofern erzielt, als bei manchen im Handel befindlichen Elementen mit Luftdepolarisation der Braunstein des *Leclanché*-Elementes durch den Luftsauerstoff ersetzt wurde. Bei den von *Fery*<sup>11)</sup>, *Nyberg*<sup>12)</sup>, *Oppenheim* in Gemeinschaft mit der Gesellschaft *Le Carbone* und anderen konstruierten Elementen besteht die positive Elektrode aus poröser Kohle<sup>13)</sup>. Die Kohle ist so präpariert, daß die Poren nur zum Teil vom Elektrolyten durchfeuchtet werden, zum Teil aber trocken bleiben, so daß der Luftsauerstoff mit genügender Geschwindigkeit sich elektromotorisch betätigen kann. Wesentlich leistungsfähigere Luftpolektroden sind neuerdings von *Baur*<sup>14)</sup> und seinen Mitarbeitern in Form der Körner- und Kissenelektroden angegeben. Die Kissenelektrode besteht aus einem flachen Sack aus Nickeldrahtnetz, der mit Kohlekörnern gefüllt und so auf einem Siebkasten horizontal angeordnet ist, daß er zur Hälfte in den Elektrolyten eintaucht und zur anderen Hälfte von Luft umspült wird.

<sup>9)</sup> A. E. Lange, Technische Blätter Nr. 9 [1934].

<sup>10)</sup> *Wi. Ostwald*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 1, 122 [1894].

<sup>11)</sup> *Fery*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 24, 298 [1918], 25, 318 [1919], 28 [1921]; A. Nasarischwily.

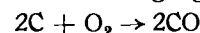
<sup>12)</sup> *Nyberg*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 80, 549 [1924], 29, 320 [1923].

<sup>13)</sup> *Drucker-Finkelstein*, Galvanische Elemente und Akkumulatoren, Akad. Verlagsges. 1932, S. 21.

<sup>14)</sup> *J. Tobler*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 148 [1933]; *E. Baur*, ebenda 39, 168 [1933], 40, 249 [1934].

Bekanntlich ist die technische Stromerzeugung mit Hilfe der Knallgaskette, die schon im Jahre 1889 von *Mond* und *Langer* versucht wurde, daran gescheitert, daß man bei Zimmertemperatur Platin als Elektrodenmaterial verwenden muß und daß die Sauerstoffelektrode mit der Zeit zu träge reagiert. Eine brauchbare Sauerstoffelektrode steht nach den eben erwähnten Untersuchungen jetzt zur Verfügung, dagegen ist die Frage einer mit unedlem Metall bei Zimmertemperatur betriebenen Wasserstoffelektrode noch nicht befriedigend gelöst. *Baur*<sup>15)</sup> hat schon vor längerer Zeit eine Knallgaskette gebaut, die mit Eisenelektroden in einer wasserhaltigen Ätznatronschmelze bei etwa 400° arbeitet und bei einer Belastung von 1000 A/m² 0,8 V Klemmenspannung liefert. Eine technische Verwendung, etwa zur galvanischen Verbrennung des Leuchtgases mit Luft, hat diese Kette wohl wegen der zu hohen Arbeitstemperatur bisher nicht gefunden.

Bei der Verbrennung des Kohlenstoffes und auch des Kohlenoxydes im galvanischen Element liegen die Verhältnisse ähnlich. Auch hier ist es so, daß der Kohlenstoff bei Zimmertemperatur überhaupt nicht elektromotorisch wirksam ist und das Kohlenoxyd z. B. in dem Element von *K. A. Hofmann*<sup>16)</sup> bei seiner galvanischen Verbrennung nur einen Bruchteil der theoretisch zu erwartenden EMK liefert. Man verdankt *Haber* den Nachweis, daß diese Verbrennung bei höherer Temperatur mit dem vollen Betrage ihrer freien Energie elektromotorisch verwertet werden kann. *Baur* hat dann in einer Reihe von wertvollen Experimentaluntersuchungen gezeigt, daß die galvanische Verbrennung des Kohlenstoffes und des Kohlenoxydes bei solchen Temperaturen, bei denen auch die rein chemische Verbrennung schnell verläuft, also im Temperaturgebiet von etwa 1000°, ohne weiteres durchführbar ist. Bei diesen Versuchen wurde der Vorgang



unter Verwendung von geschmolzenem Silber oder Kupfer als Elektrodenmaterial an der Sauerstoffelektrode bei 1000—1100° mit der thermodynamisch zu erwartenden EMK von ungefähr 1 V durchgeführt, die bei 1300° auf 1,3 Volt anstieg. Ebenso gelang es, Kohlenoxyd galvanisch bei 700—800° zu Kohlensäure zu verbrennen. An der Kohlenoxydelektrode wurde Hammerschlag als Potentialvermittler verwendet, der Sauerstoff wurde an einer Kupferelektrode zugeführt.

Es ist also, wie man sieht, der wissenschaftlichen Forschung gelungen, das Problem der Brennstoffelemente zu lösen, allerdings nicht in dem Sinne, wie es sich *Ostwald* vor 40 Jahren gedacht hatte. Man hat noch nicht gelernt, die Reaktionsträgheit der Brennstoffe soweit zu beseitigen, daß man die Elemente bei niedriger Temperatur zur Stromerzeugung im großen heranziehen könnte. Und dieser Umstand hat eine technische Verwertung der Ergebnisse bisher verhindert. Es ist eine Frage der Zukunft, ob man auch hier, wie bei der Hochdruckkatalyse, die Reaktionsträgheit der Stoffe zu bewältigen und so diesen aussichtsreichen Weg der Energieerzeugung technisch zu beschreiten lernt.

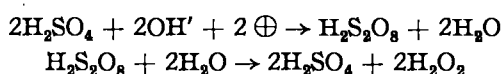
Wenden wir uns jetzt der eigentlichen industriellen Elektrochemie, der Erzeugung chemischer Güter mit Hilfe des elektrischen Stromes, zu, so möchte ich an die Spitze eine Betrachtung setzen, die *J. Heß* in seinem schon oben zitierten Vortrag über „Energieprobleme und chemische Industrie“ über die Rolle der Energie bei chemischen Umsetzungen in der Technik angestellt hat. Danach liegt

<sup>15)</sup> *E. Baur*, Helv. chim. Acta 4, 325 [1921].

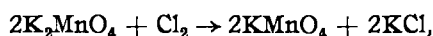
<sup>16)</sup> *K. A. Hofmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 1526 [1918], 53, 914 [1920]; *K. A. Hofmann* und *Wurthmann*, ebenda 52, 1185 [1919].

in der modernen chemischen Industrie die Tendenz vor, Hilfsstoffe durch Verwendung von Energie, im besonderen elektrischer Energie, zu ersetzen.

Wenn man, um nur einige Beispiele anzuführen, das Wasserstoffsuperoxyd aus Bariumsuperoxyd und Schwefelsäure herstellt, so dienen diese beiden Verbindungen als Hilfsstoffe und liefern als Nebenprodukt das Bariumsulfat. Bei der elektrochemischen Darstellung durch Elektrolyse der Schwefelsäure werden nur Wasser und elektrische Energie verbraucht, während aus der anodisch gebildeten Überschwefelsäure bei der Verseifung das Wasserstoffsuperoxyd entsteht und gleichzeitig die Schwefelsäure zurückgeliefert wird:



Oder wenn man früher das Permanganat durch Oxydation von Manganat mit Chlor herstellte:



so brauchte man als Hilfsstoffe für die Herstellung von Chlor Braunstein, Salzsäure und Kalk, und das bei der Oxydation frei werdende Kali wurde in das weniger wertvolle Chlorkalium überführt. Bei der anodischen Oxydation



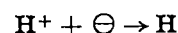
braucht man Wasser und elektrische Energie, und die Hälfte des zum Aufschluß des Braunsteins verbrauchten Kalis wird zurückgewonnen.

Diese Beispiele lassen sich, wie bei *Heß* näher ausgeführt ist, beliebig vermehren. Die Tendenz, die Stoffverfahren durch Energieverfahren zu ersetzen, hat in der chemischen Industrie und in der Metallhüttenindustrie die rein chemischen Verfahren da, wo es wirtschaftlich möglich war, durch elektrochemische Verfahren in steigendem Maße verdrängt. So werden, um zunächst die wäßrige Elektrolyse in der chemischen Industrie zu betrachten, durch Elektrolyse der Alkalichloride in größtem Umfange Ätzalkali und Chlor, durch anodische Oxydation Chlorat und aus dem Chlorat Perchlorat hergestellt, die Oxydationsmittel Permanganat, Ferricyankalium, Wasserstoffsuperoxyd, Persulfate und Perborate werden elektrolytisch gewonnen, und vor allem hat in den letzten Jahren die elektrolytische Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff einen gewaltigen Umfang angenommen.

Für die technische Durchführung aller dieser elektrolytischen Prozesse war es von großer Bedeutung, die theoretischen Energiebeträge zu kennen, die man aufzuwenden hatte. Die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung von *Nernst* in Verbindung mit den *Faradayschen* Gesetzen gab die Möglichkeit, diese Energiebeträge bei der Stromlieferung durch galvanische Elemente und auch die einzelnen Potentialbeträge an den beiden Elektroden gesondert zu bestimmen. *Le Blanc* hat dann im Anschluß an ältere Arbeiten von *Helmholtz* und anderen bei seinen Untersuchungen über die Zersetzungsspannung gezeigt, daß bei vielen Stoffen, z. B. bei manchen Metallen die Spannung, die zu ihrer Abscheidung aus einer Lösung mindestens aufzuwenden ist, gleich dem Ruhepotential ist, das das Metall in der Lösung im stromlosen Zustand annimmt. Damit war die Zersetzungsspannung definiert als die EMK des galvanischen Elementes, das von den auf den Elektroden durch den Strom abgeschiedenen Stoffen gebildet wird, und es war der Nachweis geführt, daß die Theorie von *Nernst* nicht nur für die Erzeugung elektrischer Energie in galvanischen Elementen, sondern auch für die Elektrolyse der Lösungen gilt. Die weitere Untersuchung dieser Vorgänge, an der außer *Le Blanc* noch viele andere Forscher beteiligt waren, ergab, daß zwar in manchen Fällen auch

bei der Elektrolyse mit höheren Stromdichten außer der unvermeidlichen Konzentrationspolarisation keine weiteren Polarisationsbeträge zu messen sind, daß aber in vielen Fällen, z. B. bei der anodischen Auflösung und kathodischen Abscheidung der Eisen- und Platinmetalle, bei der elektrolytischen Entwicklung von Sauerstoff und Wasserstoff usw. erhebliche Überspannungen auftreten, die man auch als chemische Polarisationen bezeichnet hat. Diese Überspannungen waren in manchen Fällen für die Anwendung der Elektrolyse durchaus erwünscht. Im Bleiakкумуляtor ist die Aufladung der negativen Elektrode, wie *Nernst* zuerst betont hat, nur möglich, weil die Entladung des Wasserstoffes am Blei mit hoher Überspannung verläuft, und die Möglichkeit, die unedlen Metalle vom Blei bis zum Zink und Mangan aus saurer Lösung kathodisch abscheiden zu können, beruht auf der Überspannung des Wasserstoffs an diesen Metallen. Bei andern, ebenfalls technisch in großem Umfange durchgeführten Elektrolysen, sind die Überspannungsercheinungen höchst unerwünscht, denn sie bedingen einen Mehrverbrauch an Energie. So muß man z. B. bei der Zersetzung des Wassers, dessen theoretische Zersetzungsspannung bei 1,23 V liegt, bei der praktischen Elektrolyse wegen der Überspannung des Wasserstoffs und Sauerstoffs 1,9–2,6 V aufwenden.

Die Tatsache der Überspannung zwang dazu, für alle Elektrodenvorgänge, die bei der praktischen Elektrolyse in Betracht kommen, die Stromdichte-Potentialkurven zu bestimmen. Man hat gefunden, daß mit wachsender Temperatur die Überspannung sinkt, daß die Art der Elektrodenoberfläche von Einfluß ist, daß manche Zusätze, z. B. Kolloide, die Überspannung beeinflussen. Auf die verschiedenen Theorien über die Überspannung sei hier nicht eingegangen, aber darauf hingewiesen, daß das Studium der Elementarvorgänge bei der elektrolytischen Metallabscheidung und Wasserstoffentwicklung zu aussichtsreichen Ansätzen für eine Erklärung der Überspannungsercheinungen geführt hat. Nach *Erdey-Grusz* und *Volmer* beruht die Überspannung des Wasserstoffs darauf, daß der Vorgang



mit begrenzter Geschwindigkeit verläuft. Die vom Strom an die Kathode herangeführten Wasserstoffionen werden während der Ausbildung der Überspannung, solange noch keine Wasserstoffentwicklung stattfindet, nicht in merklichen Mengen entladen, sondern reihen sich in die elektrische Doppelschicht an der Elektrode ein. Dadurch kommt es nach Art einer Kondensatorwirkung zu einer Erhöhung des Potentials.

Von den wäßrigen Elektrolysen hat, wenn wir zunächst von den metallurgischen Prozessen absehen, die Elektrolyse des Wassers sich in den letzten Jahren am stärksten ausgedehnt. Nach *G. Pfeleiderer*<sup>17)</sup> betrug die Produktionskapazität der Fabriken, die elektrolytischen Wasserstoff für die Ammoniaksynthese verwenden, am 1. Oktober 1931 täglich rund 700 t N, das sind im Jahr rund 210 000 t N. Für 1 t N braucht man etwa 2500 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, deren Erzeugung etwa 13 000 kWh erfordert. Es liegt also der jährliche Energiebedarf dieser sämtlich im Ausland gelegenen Fabriken für die Wasserstoffherzeugung bei etwa 2,7 Milliarden kWh.

Bei dieser Ausdehnung der Wasserelektrolyse wäre es von großer wirtschaftlicher Bedeutung, wenn es gelänge, den Energiebedarf für diesen Prozeß zu vermindern. Da die Stromausbeute praktisch bei 100% liegt, wäre dies nur möglich durch eine, wenn auch nur teilweise Beseitigung der Überspannung. Man kann, wie schon lange bekannt

<sup>17)</sup> *Engelhardt*, Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. II, 1. Teil, S. 139.

ist, die Überspannung durch Überlagerung des Gleichstromes mit einem Wechselstrom herunterdrücken. Es läge also im Bereich der Möglichkeit, durch Anwendung einer geeigneten Stromform hier Energieersparnisse zu erzielen.

Auf eine Energieersparnis würde es auch herauskommen, wenn die Druckelektrolyse des Wassers, die von *Hausmeister*, *Noeggerath*, *Lawaczek* und anderen vorgeschlagen ist, sich technisch bewähren würde. Da durch die Druckvermehrung bei der Elektrolyse die Klemmenspannung nicht nur nicht ansteigt, sondern sogar um einige Zehntel Volt fällt, so wäre auf diese Weise die Arbeit für die Kompression der Gase gespart. Voraussetzung dabei wäre allerdings, daß durch die Druckerhöhung nicht die Stromausbeute zurückgeht. *Fausser*<sup>18)</sup> gibt an, daß die Gasausbeute mit dem Druck abnimmt, was darauf zurückzuführen ist, daß bei dem hohen Druck die Gase sich im Elektrolyten leichter lösen und dadurch ihre stärkere Wiedervereinigung an den Elektrolyten veranlaßt wird.

Von den übrigen chemischen Produkten, die durch Elektrolyse in wäßriger Lösung erzeugt werden, marschieren der Erzeugungsmenge nach immer noch Chlor und Alkali an der Spitze, zu deren Erzeugung in Deutschland 500—600 Millionen kWh jährlich verbraucht werden. Ihnen folgt als Energieverbraucher das elektrolytisch hergestellte Chlorat, für das *Engelhardt* im Jahre 1930 einen Energieverbrauch von etwa 200 Millionen kWh angenommen hat, was einer Produktion von etwa 30000 t entspricht. Da in den Jahren der Hochkonjunktur über 20000 t Chlorat exportiert wurden, dürfte in den guten Jahren diese Produktion überschritten sein.

Eine vielseitige und in den letzten Jahren stark ansteigende Verwendung findet die Elektrolyse auf dem Gebiet der Erzeugung, Raffination und Oberflächenveredlung der Metalle. In der Galvanotechnik sind in Deutschland nach *Engelhardt* etwa 25000 kW installiert, die etwa 70000000 kWh im Jahre liefern. An den galvanotechnischen Verfahren ist die Verchromung mit etwa 10% beteiligt. Die hauchdünnen Chromschichten, die vielfach nach vorheriger solider Vernicklung auf den Metallwaren angebracht werden, dienen mehr der Verschönerung als dem Korrosionsschutz. Relativ jungen Datums ist auch die praktische Anwendung der elektrolytischen Cadmiumniederschläge, die gewöhnlich aus cyankalischer Lösung abgeschieden werden. Das Streuvermögen dieser Bäder ist hervorragend, der Korrosionsschutz der Unterlage soll besser sein als bei Verzinkung. In der Schmuckwarenindustrie finden neuerdings die galvanischen Niederschläge des Rhodiums eine steigende Verwendung. Da das Rhodium von allen Metallen in seiner Farbe dem Silber am ähnlichsten ist, wird es vielfach an Stelle der Versilberung angewandt, da hauchdünne Niederschläge schon schützen und nicht, wie die Silberniederschläge, durch den Schwefelgehalt der Luft anlaufen. Eine steigende Verwendung finden auch die galvanoplastischen Verfahren zur Herstellung geformter und profilierter Metallkörper. Der schon lange durchgeführten galvanoplastischen Fabrikation nahtloser Kupferrohre hat sich die von *Billiter* und anderen ausgearbeitete Gewinnung von nahtlosen Eisenrohren beigefügt.

Ein besonderes Problem bildete lange Zeit der Korrosionsschutz der Leichtmetalle, also des Aluminiums und Magnesiums und ihrer Legierungen. Mit den üblichen galvanotechnischen Verfahren auf dem Aluminium einen Oberflächenschutz aus Kupfer, Nickel oder anderen Metallen aufzubringen, gelingt nur schlecht. Es wäre auch vom elektrochemischen Standpunkt höchst unzweckmäßig, auf

diese Weise einen Korrosionsschutz anzustreben, da die Schutzmetalle sämtlich edler sind, als das Aluminium. Es würde also eine Beschädigung des Schutzüberzuges an irgend einer Stelle des Aluminiums in den an feuchter Atmosphäre auftretenden Lokalelementen das Aluminium zur Lösungselektrode machen und so die Korrosion außerordentlich beschleunigt werden. Man hat nun beim Aluminium die schon lange bekannte und vor allem von *Grüntherschulze* wissenschaftlich untersuchte Erscheinung der sogenannten Ventilwirkung zur Ausarbeitung von elektrolytischen Schutzverfahren benutzt. Wenn man das Aluminium als Anode in gewissen Lösungen, wie z. B. Natriumphosphatlösungen, verwendet, so bildet sich auf dem Metall eine Oxydschicht, die absolut dicht ist und den Strom nicht mehr durchläßt. Diese Oxydschicht, die fest mit der Unterlage verwachsen ist, gibt einen ausgezeichneten Korrosionsschutz. Man hat diese Verfahren, die unter dem Namen der Eloxalverfahren betrieben werden, unter Verwendung verschiedener Elektrolyte, z. B. Oxalsäure, Chromsäure oder Schwefelsäure, so ausgebildet, daß man beim elektrolytischen Oxydieren des Aluminiums sowohl sehr dünne und vollkommen durchsichtige Häute auf dem Aluminium anbringen kann, die sein Aussehen nicht verändern und doch schützen. Man kann rauhe Schichten mit hohem Adsorptionsvermögen erzeugen, die man direkt mit organischen Farbstoffen anfärben kann, man kann weiche und sehr harte Schichten, die die Härte des Korunds besitzen, machen und kann so die aus Aluminiumlegierungen bestehenden Motorenkolben oberflächlich härten und verschleißfest machen, usw.<sup>19)</sup>

Bei den elektrochemischen Verfahren in der Metallurgie kann die Elektrochemie in dreifacher Weise helfen, einmal durch die elektrolytische Raffination der hüttenmännisch gewonnenen Metalle zu höchster Reinheit unter vollständiger Gewinnung der oft höchst wertvollen Verunreinigungen, zweitens durch die elektrolytische Erzeugung der Metalle aus den im Laugereiprozeß aus den Erzen erhaltenen Lösungen, und drittens durch die Gewinnung der durch Kohle aus ihren Oxyden nicht reduzierbaren sehr unedlen Metalle durch Elektrolyse im Schmelzfluß.

Von den elektrolytischen Raffinationsprozessen ist das älteste und auch heute noch am meisten verbreitete Verfahren die Kupferraffination in schwefelsaurer Lösung. Von der Hüttenproduktion der Welt, die im Jahre 1934 1270100 t Kupfer betrug, wurden 850000 t elektrolytisch raffiniert. Deutschland hatte eine Hüttenproduktion von 53000 t, hat aber 1934 107600 t elektrolytisch raffiniert, also auch ausländisches Rohkupfer aufgearbeitet. Bei der elektrolytischen Raffination wird nicht nur die Wertsteigerung durch die Überführung des Rohmetalls in das reine Metall erzielt, sondern die im Rohmetall enthaltenen Edelmetalle Gold, Silber und die Platinmetalle werden quantitativ gewonnen. Rechnet man mit einem Gehalt des Rohkupfers von 0,003% Au und 0,15% Ag, so werden auf diese Weise bei der Verarbeitung von 100000 t Rohkupfer allein, gewissermaßen als Nebenprodukt, 3000 kg Gold im Wert von 8400000 RM. gewonnen und daneben 150000 kg Silber im Wert von etwa 6000000 RM. Neben der elektrolytischen Raffination des Kupfers spielt heutzutage die, in Deutschland nicht ausgeübte, Laugerei der Kupfererze mit schwefelsauren Lösungen und elektrolytische Gewinnung des Kupfers aus den Lösungen eine große Rolle. Auf diese Weise wurden 1934 150000 t Kupfer gewonnen. Ein wertvolles Rohmaterial sind die Nebenprodukte der

<sup>18)</sup> *Fausser*, G. Chim. ind. appl. 11, 479 [1929].

<sup>19)</sup> *H. Schmidt*, Die elektrische Oxydation von Aluminium und seinen Legierungen, Chem. Fabrik 6, 464 [1933], und *W. Wiederholt*, Chem. und elektrochem. Oberflächenbehandlung von Aluminium, ebenda 7, 361 [1934].



elektrolytischen Raffination des Nickels, die in Kanada ausgeführt wird. Die Anodenschlämme dieser Raffination liefern vor allem Platin und Palladium, und aus dieser Quelle entstammten 1932 allein 1166 kg Palladium.

Eine besonders große Bedeutung hat die direkte elektrolytische Gewinnung des Metalles aus den durch Laugerei der sulfatisierend gerösteten Erze erhaltenen Lösungen neuerdings beim Zink gewonnen. Ein Drittel der Weltproduktion an Zink, im Jahre 1934 388 500 t von 1 170 100 t wurden durch Elektrolyse gewonnen. Durch die neue Zinkelektrolyse, die von der Firma *Giesches Erben* in Magdeburg errichtet wurde, wird die deutsche Produktion, die 1934 72 900 t betrug, 1935 auf 120 000 t kommen und damit der heimische Bedarf an Zink weitgehend gedeckt werden.

Von großer Wichtigkeit ist für Deutschland zur Zeit mit Rücksicht auf die Devisenknappheit die Gewinnung der unedlen Metalle durch Schmelzflußelektrolyse. Von diesen wird das Natrium nicht mehr durch Elektrolyse der Ätznatronschmelze nach *Castner*, sondern durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz nach *Downs* gewonnen. Obwohl hierbei bei wesentlich höherer Temperatur gearbeitet wird, ist der Energiebedarf, etwa 15 kWh/kg Metall, nicht größer als bei dem alten Verfahren, weil die Stromausbeute wesentlich größer ist.

Die Aluminiumproduktion wird bei uns seit 1933 besonders gefördert, um vom Kupfer unabhängiger zu werden. Das hat dazu geführt, daß im Jahre 1934 die deutsche Aluminiumproduktion gegenüber 1933 auf das Doppelte ge-

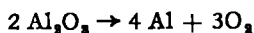
Tabelle 2.

Produktion von Aluminium in t.

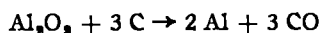
	1929	1933	1934
Deutschland.....	32 700	18 400	37 200
Frankreich.....	29 000	14 500	16 400
Schweiz.....	20 700	7 500	14 000
Großbritannien.....	13 900	11 000	14 700
Norwegen.....	24 400	15 500	16 000
Italien.....	7 000	12 100	13 000
Rußland.....	—	—	15 000
Vereinigte Staaten.....	102 100	38 600	33 400
Kanada.....	42 000	16 200	15 500
	271 800	133 800	175 200

stiegen ist und Deutschland in der Weltproduktion an erster Stelle steht. Bemerkenswert ist, daß auch Rußland 1934 zum ersten Male mit einer Produktion von 15 000 t auftritt. Eine weitere Steigerung der deutschen Aluminiumerzeugung ist für das Jahr 1935 zu erwarten, da die Leistungsfähigkeit der deutschen Aluminium produzierenden Werke im Durchschnitt des Jahres 1935 einen Stand von rund 65 000 t und Ende 1935 einen solchen von rund 71 000 t Aluminium jährlich erreichen wird<sup>20)</sup>.

Die Zersetzungsspannung der tonerdehaltigen Kryolithschmelze liegt nach *Drossbach*<sup>21)</sup> bei 1000° bei Verwendung einer unangreifbaren Anode, also für den Vorgang



bei 2,12 V, bei Verwendung einer Kohlelektrode, also für den Vorgang

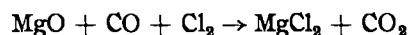


bei 1,00 V. Das wäre also die theoretische Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse auf Aluminium. Da die Depolarisation der Sauerstoffentladung an der Kohleanode mit begrenzter Geschwindigkeit verläuft, steigt die Polarisationsspannung mit wachsender Stromdichte relativ stark an, und

sie dürfte bei den praktisch angewandten Stromdichten bei 1,5 bis 2 V liegen. Rechnet man noch 2–3 V für die Erzeugung der zum Schmelzen der Tonerde und die Aufrechterhaltung der Temperatur von etwa 950° nötigen Wärme, so wäre der theoretische Spannungsbedarf etwa 4–5 V. Praktisch werden in den älteren Werken pro Zelle 6–7 V verbraucht, und der Energieverbrauch für 1 kg Aluminium wird gewöhnlich zu 25 kWh angegeben. Neuerdings ist es in den modernen Aluminiumwerken gelungen, den Energiebedarf zu vermindern. *Anderson*<sup>22)</sup> gibt an, daß in dem Aluminiumwerk in Arvida nur noch 20–21 kWh für 1 kg verbraucht werden. Auch die neueren Öfen in den deutschen Werken, die mit 25 000 A betrieben werden, brauchen nur noch 18–20 kWh für 1 kg Aluminium.

Das Rohmaterial für die Aluminiumindustrie, der Bauxit, muß aus dem Ausland eingeführt werden, und wenn auch, wie häufig betont wurde, sein Ankaufspreis nur etwa 7% vom Verkaufspreis des Aluminiums ausmacht, so wurde es doch in volkswirtschaftlichen Betrachtungen der letzten Jahre als eine vordringliche Aufgabe der Chemie bezeichnet, die Aluminiumindustrie auf dem Ton als Rohstoffbasis aufzubauen. Bekanntlich sind in dieser Richtung schon während des Krieges umfangreiche Versuche durchgeführt, und es sind damals auch schon Hunderte von Tonnen Aluminium aus deutschem Ton erzeugt. Zur Zeit ist die Gewinnung der reinen Tonerde aus Bauxit noch wirtschaftlicher als aus Ton, doch sind Versuche zur Lösung dieses Problems im Gange<sup>23)</sup>.

Neben dem Aluminium spielt im Zeitalter der Luftfahrt das Magnesium eine große Rolle. Die technische Gewinnung dieses Metalles wurde schon vor dem Kriege in den Bitterfelder Werken der Firma Griesheim-Elektron in größerem Umfange durchgeführt, und die Fabrikation ist nach dem Kriege erheblich vergrößert. Die Elektrolyse erfolgt in der Karnallitschmelze, die in dem Maße, wie Magnesium und Chlor abgeschieden werden, mit geschmolzenem Magnesiumchlorid nachgesättigt werden muß. Da man bei der Elektrolyse jeweils auf 1 kg Magnesium rund 3 kg Chlor erhält, wurde in Bitterfeld, da die Verwertung der großen Chlormengen schwierig gewesen wäre, ein Verfahren entwickelt, bei dem man das aus den Elektrolyseuren entweichende Chlor zusammen mit Kohlenoxyd auf Magnesiumoxyd einwirken läßt und nach



geschmolzenes Magnesiumchlorid erhält. Das Rohmaterial ist also jetzt nicht mehr Bischoffit, sondern Magnesit bzw. Dolomit.

Neben Aluminium und Magnesium werden noch in kleineren Mengen das Cermischmetall, sowie Beryllium, Lithium und Calcium, die letzteren vorwiegend für Legierungszwecke, durch Schmelzelektrolyse gewonnen.

Von den **elektrothermischen Verfahren** stehen als größte Energieverbraucher Calciumcarbid und Kalkstickstoff an der Spitze. Die Luftverbrennung im Hochspannungslichtbogen ist jetzt weitgehend durch die wirtschaftlichere Ammoniaksynthese verdrängt. Von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung ist das bei der I. G. Farbenindustrie entwickelte Verfahren der elektrothermischen Gewinnung des Phosphors aus natürlichem Phosphat, Sand und Kohle, nach dem täglich über 100 t  $\text{P}_2\text{O}_5$  erzeugt und zum größten Teil auf phosphorhaltige Düngemittel weiter verarbeitet werden. Vom Standpunkt der Devisenwirtschaft ist dieses Verfahren von großer Wichtigkeit, weil bei einer möglichen jährlichen Erzeugung von 30 000 t Phosphor

<sup>20)</sup> R. J. Anderson, *Proceeding of the World Engineering Congress*, Bd. 35, Mining and Metallurgy, Part 3, S. 135.

<sup>21)</sup> A. Dederer, 1. c. vgl. a. *Gewecke*, Über den Säureaufschluß tonerdehaltiger Mineralien und die Aufarbeitung zu reiner Tonerde, *Chem. Fabrik*, 7, 199 [1934].

<sup>20)</sup> A. Dederer, *Aluminium* 17, 127 [1935].

<sup>21)</sup> P. Drossbach, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 40, 605 [1935].

die Einfuhr von 60000 t Pyrit erspart wird, die sonst zum Aufschluß des Calciumphosphates mit Schwefelsäure notwendig wäre.

Bei dem Versuch, einen Überblick über die volkswirtschaftliche Bedeutung der Verfahren der industriellen Elektrochemie zu erhalten, ist man, weil die Produktionszahlen der Werke aus begreiflichen Gründen nicht bekanntgegeben werden, auf Schätzungen angewiesen. Heß<sup>24)</sup> gibt an, daß im Jahre 1927 die chemische Industrie der Welt rund 21 Milliarden kWh verbraucht hat, wovon rund ein Viertel, nämlich 5 Milliarden kWh, auf Deutschland entfielen. Eine weitere Schätzung, die sich nur auf die elektrolytischen Prozesse bezieht, hat Engelhardt<sup>25)</sup> in seinem Bericht für die zweite Weltkraftkonferenz 1930 in Berlin vorgenommen. Danach betrug der Energiebedarf für die Elektrolyse 1930 in Deutschland rund 1,7 Milliarden kWh. Unter Benutzung der Angaben von Heß und Engelhardt und nach einigen eigenen Informationen sind die Tabellen 3 und 4 aufgestellt, von denen sich 3 auf elektrolytische,

Tabelle 3.

Produktion und Energieverbrauch elektrolytischer Erzeugnisse in Deutschland.

	t	Mill. kWh
Ätzalkali.....	175000	560
Chlor.....	160000	
Chlorat.....	30000	200
Wasserstoffsuperoxyd.....	2000	40
Natriumperborat.....	10000	55
Wasserstoff.....	10000000 m <sup>3</sup>	55
Sauerstoff.....	5000000 m <sup>3</sup>	
Kupferraffination.....	107000	35,5
Sn-, Pb-, Ni-Raffination.....	—	4,7
Zink aus Erz.....	40000	160
Aluminium.....	37200	930
Natrium.....	5000	75
Magnesium.....	6000 (?)	120
		2235

Tabelle 4.

Produktion und Energieverbrauch elektrothermischer Erzeugnisse in Deutschland.

	t	Mill. kWh
Calciumcarbid (ohne Kalkstickstoff)	170000	550
Kalkstickstoff in t N.....	85000	935
Salpetersäure aus Luft t N.....	2000	140
Phosphor.....	18000	180
Ferrosilicium.....	20000	120
Andere Ferrolegierungen.....	3000	20
Siliciumcarbid.....	600	7
Elektrographit.....	5000	35
Elektrokorund.....	10000	40
		2027

4 auf elektrothermische Prozesse bezieht. Aluminium verbraucht also allein annähernd 1 Milliarde kWh, als neuer Energieverbraucher tritt das elektrolytisch aus dem Erz gewonnene Zink mit rund 160 Millionen kWh auf. Die Produktion des Magnesiums ist nicht bekannt, sie wurde zu 6000 t angenommen. Der Gesamtbedarf der elektrolytischen Industrie in Deutschland ergibt sich demnach zu rund 2 Milliarden kWh.

Von den elektrothermischen Prozessen brauchen in Deutschland Calciumcarbid und Kalkstickstoff zusammen 1,5 Milliarden kWh. Dazu kommt der Phosphor mit 180 Millionen kWh. Der Elektrographit, der früher teilweise

aus Amerika eingeführt wurde, wird jetzt in genügenden Mengen in Deutschland fabriziert, so daß noch exportiert werden kann.

Der Energiebedarf Deutschlands für die Erzeugung der in den beiden Tabellen aufgeführten Stoffe beträgt also etwa 4,2 Milliarden kWh. Diese Zahl ist nicht mit der von Heß vergleichbar, weil hier einige von Heß aufgeführte Stoffe nicht berücksichtigt sind. Der Verkaufswert der in den Tabellen verzeichneten Produkte liegt bei etwa 400 Millionen RM., so daß also die elektrochemische Industrie einen erheblichen Anteil an der Gesamtproduktion von chemischen Gütern in Deutschland hat. Allerdings ist die elektrochemische Industrie zur Zeit keine ausgesprochene Exportindustrie, wie etwa die Industrie der Teerfarben oder der Pharmazeutika. Dagegen ersetzt sie solche Stoffe, die bisher aus dem Ausland eingeführt werden mußten. In dieser Richtung hat sie schon im Kriege segensreich gewirkt, als die Aluminium- und Stickstoffindustrie aufgebaut wurden und das Acetylen das Ausgangsmaterial für Alkohol, Essigsäure und viele andere organische Produkte wurde.

Aus den Zahlen der Ausfuhrstatistik für die in den Tabellen 3 und 4 aufgeführten Stoffe (Tab. 5) folgt, daß, wenn zunächst das Aluminium nicht mit berücksichtigt wird, 1934 noch ein Ausfuhrüberschuß von rund 22 Millionen vorhanden war.

Tabelle 5.

Ausfuhr und Einfuhr elektrochemischer Produkte.

	1929 1000 RM.	1932 1000 RM.	1934 1000 RM.
Ausfuhr.....	59557	43179	32579
Einfuhr.....	20112	7407	10631
Überschuß.....	39445	35772	21948

Nach Dederer wurde im Jahre 1934 aus dem Export von Aluminium und Aluminiumfabrikaten ein Devisenerlös von 25,8 Millionen RM. erzielt, während andererseits der Devisenaufwand für die Einfuhr von Roh- und Hilfsstoffen für die Aluminiumgewinnung, von Aluminium und Aluminiumfabrikaten 11,8 Millionen RM. betrug. Es ergibt sich somit für das Jahr 1934 ein Ausfuhrüberschuß im Werte von 14 Millionen RM. Der Aufbau einer großen Aluminiumindustrie erspart also nicht nur die Einfuhr von Kupfer, sondern hat im Jahre 1934 darüber hinaus noch durch einen Ausfuhrüberschuß die Devisenbilanz verbessert.

Es konnte gezeigt werden, daß bei uns in Deutschland, obwohl wir mit der wichtigsten Energiequelle für elektrolytische Prozesse, den großen Wasserkraften, nur stiefmütterlich bedacht sind, die elektrochemische Technik sich zu einem wichtigen Zweige der chemischen Industrie von hoher volkswirtschaftlicher Bedeutung entwickelt hat. Ein Teil dieser Entwicklung wurde heraufgeführt durch die Not des großen Krieges, und in ähnlicher Weise hat unsere augenblickliche Lage den Anstoß zu dem weiteren Ausbau elektrochemischer Anlagen gegeben.

Ausgangspunkt und Grundlage dieser Entwicklung war die wissenschaftliche Forschung in den Laboratorien der Hochschulen und anderer Forschungsstätten. Deren sorgfältige Pflege ist deshalb eine der wichtigsten Aufgaben bei dem Wiederaufbau unserer Wirtschaft. So wie die Forschungsergebnisse aus der klassischen Periode der physikalischen Chemie die Entwicklung der technischen Elektrochemie auf weite Sicht befruchtet haben, liefert auch die reine Forschung von heute das wertvolle und nicht zu ersetzende Saatgut für die Technik von morgen.

[A. 63.]

<sup>24)</sup> J. Heß, l. c.

<sup>25)</sup> Gesamtbericht über die zweite Weltkraftkonferenz Berlin 1930, Bd. I, S. 337.