

This paper is in a collection of

“Historic Papers in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

Zeitschrift

für

Elektrotechnik und Elektrochemie.

Erster Jahrgang.

1894—1895.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

DIE WISSENSCHAFTLICHE ELEKTROCHEMIE DER GEGENWART UND DIE TECHNISCHE DER ZUKUNFT.

Von Prof. Dr. Ostwald.

(Schluss.)



ber diese Frage ist nicht bedeutend genug, um uns länger zu beschäftigen, es sind viel weiter gehende Probleme, deren Lösung der Elektrochemie obliegt. Ich weiss nicht, ob man sich überall genügend vergegenwärtigt, was für ein unvollkommenes Ding noch in unserer Zeit der hochstehenden Technik die wesentlichste Energiequelle ist, deren wir uns bedienen, ich meine die Dampfmaschine. Von der Energie der verbrennenden Kohle erhalten wir in Gestalt mechanischer Arbeit im allerbesten Falle nicht mehr als 10%. Nun wissen wir ja freilich, dass die Wärme nicht vollständig in mechanische Energie verwandelbar ist, aber wir können den Bruchteil berechnen, den wir aus einer gegebenen Wärmemenge von gegebener Temperatur erhalten können, wenn wir sie auf eine andere gleichfalls bestimmte Temperatur absinken lassen, und auch mit Rücksicht auf diesen Umstand finden wir noch immer, dass wir nur etwa ein Siebentel der umwandelbaren Energie ausnutzen. An der Dampfmaschine als technischem Apparat liegt die Ursache dieses kläglichen Resultats nicht; sie liegt vielmehr darin, dass von der hohen Temperatur des Brennstoffes, die wir niedrig auf 1000 schätzen können, nur der allerkleinste Teil ausgenutzt wird, nämlich der zwischen der Temperatur des Kessels und der des Kondensators. Der ganze riesige Temperaturunterschied zwischen dem Heizraum und dem Kessel geht völlig verloren, eine Verbesserung der thermodynamischen Maschinen ist nur auf dem einen Wege möglich, dass man bei höheren Anfangstemperaturen arbeitet. Wie das zu machen ist, bleibt Sache der Techniker; nur will ich bemerken, dass die Lösung am ehesten auf dem Wege der Gaskraftmaschine erreichbar erscheint.

Aber thermodynamische Maschinen sind nicht die einzigen, die es gibt, und Temperaturen von 1000°, deren technische Handhabung allerdings keine einfache Sache ist, sind nicht unumgänglich. Das Maximum der Energie, die man aus irgend einer Umwandlung gewinnen kann, ist theoretisch ganz unabhängig von dem Wege, auf welchem die Umwandlung erfolgt. Können wir demnach die chemische Energie des Brennstoffes auf irgend

eine andere Weise, bei der Wärme nicht in Frage kommt, in mechanische Arbeit verwandeln, so sind wir an die unbequem hohen Temperaturen nicht gebunden und können den ganzen Betrag gewinnen, ohne jene Unbequemlichkeiten in den Kauf nehmen zu müssen.

Der Weg nun, auf welchem diese grösste aller technischen Fragen, die Beschaffung billiger Energie, zu lösen ist, dieser Weg muss von der Elektrochemie gefunden werden. Haben wir ein galvanisches Element, welches aus Kohle und dem Sauerstoff der Luft unmittelbar elektrische Energie liefert, und zwar in einem Betrage, der einigermaßen im Verhältnis zu dem theoretischen Werte steht, dann stehen wir vor einer technischen Umwälzung, gegen welche die bei der Erfindung der Dampfmaschine verschwinden muss. Denken wir nur, wie bei der unvergleichlich bequemen und biegsamen Verteilung, welche die elektrische Energie gestattet, sich das Aussehen unserer Industrieorte ändern wird! Kein Rauch, kein Russ, kein Dampfkessel, keine Dampfmaschine, ja kein Feuer mehr, denn Feuer wird man nur noch für die wenigen Prozesse brauchen, die man auf elektrischem Wege nicht bewältigen kann, und deren werden täglich weniger werden.

Wie das fragliche galvanische Element einzurichten sein wird, ist natürlich zur Zeit kaum zu vermuten. Nur will ich auf einen wesentlichen Punkt hinweisen, der, wie ich glaube, fast immer missverstanden wird. Die Energie des galvanischen Elements entsteht aus der chemischen Energie, das ist unzweifelhaft. Aber es geht keineswegs alle chemische Energie in elektrische über; welches sind nun die Bedingungen, unter welchen dieser Übergang so vollständig wie möglich ist? Die Antwort ist, dass nur die indirekten chemischen Vorgänge elektrisch brauchbar sind. Ich möchte diese Tatsache durch einen kleinen Versuch anschaulich machen, der, so einfach er ist, doch manchem neu und überraschend sein möchte.

Ich habe hier zwei durch einen gefüllten Heber verbundene Gläser mit Lösungen von Kaliumsulfat; in das eine Glas stelle ich einen Stab von Zink, in das andere einen von Platin. Ver-

binde ich beide Metalle durch ein Galvanometer, so erfolgt nur ein ganz kurz dauernder Strom, und die Galvanometernadel gelangt alsbald wieder zur Ruhe. Wir wissen, dass dies von der Polarisation herrührt, und dass man einen dauernden Strom erhalten kann, wenn man statt der neutralen Flüssigkeit eine Säure anwendet. Hier habe ich etwas Schwefelsäure; in welches von den Gläsern soll ich sie giessen, um einen Strom zu erhalten? Jeder, dem ich diese Frage gestellt habe, hat ohne Zögern geantwortet: Natürlich zum Zink, denn das Zink muss sich ja auflösen! Nun, der Umstand, dass ich die Frage überhaupt stelle, ist ein Hinweis darauf, dass die Sache sich anders verhält. Ich giesse die Säure zum Zink: keine Wirkung! Und nun giesse ich die Säure zum Platin und die Nadel des Galvanometers fliegt an die Hemmung!

Wir kommen also zu dem absurd erscheinenden Resultat, dass wir die Säure dahin giessen müssen, wo der Stoff, auf den sie wirken soll, eben nicht ist. Dies ist ganz allgemein; ich habe vor einigen Jahren eine ganze Reihe von Versuchen veröffentlicht, in welchen ich für ganz verschiedene Reaktionen zeigte, dass immer dasselbe Prinzip massgebend ist. Das ist nicht etwa eine unvorhergesehene und unerklärliche Thatsache, sondern ich habe damals die Versuche angestellt, weil ich die beschriebenen Erscheinungen, nach der Theorie, die sich damals eben erst zu bilden anfang, erwarten musste, während sie doch auf den ersten Blick wenig wahrscheinlich aussahen.

Denken wir etwas tiefer über das Wesen des Vorganges nach, so begreifen wir allerdings bald, dass sie nicht anders verlaufen können. Wenn das Zink sich auflösen soll, so muss es Ionen bilden, und nimmt dazu eine entsprechende Menge positiver Elektrizität auf. Damit dies möglich ist, muss eine gleiche Menge positiver Elektrizität die Lösung verlassen, indem eine äquivalente Menge Wasserstoff den Ionenzustand aufgibt und sich in gewöhnliches Wasserstoffgas verwandelt. Diese Abgabe der positiven Elektrizität aus der Flüssigkeit kann nicht an der Stelle erfolgen, wo das Zink sich auflöst, denn dort findet ja die entgegengesetzte Elektrizitätsbewegung statt. Es ist also nur möglich, dass der Wasserstoff an der Kathode entweicht, wie es auch thatsächlich der Fall ist.

Aus dieser Darlegung ersehen wir, wie falsch der Weg war, den vor einigen Jahren der kürzlich verstorbene Jabloschkoff einschlug, um die elek-

trische Energie unmittelbar aus der Kohle zu gewinnen. Er brachte die Kohle in schmelzendem Salpeter, der den Sauerstoff liefern sollte, und erhielt bei dem heftigen Verbrennungsprozess, der nun eintrat, allerdings einen Strom, aber einen so schwachen, dass an seine Verwendung nicht zu denken war. Wir sehen jetzt den Grund des Misserfolgs: der Salpeter gehört nicht an die oxydierbare Elektrode, sondern an eine, die durch den Sauerstoff nicht angegriffen wird. Wir giessen im Bunsenschen Element die Salpetersäure doch auch nicht an den oxydierbaren Stoff, das Zink, sondern an die unter diesen Umständen nicht oxydierbare Kohle. Unser künftiges Kohleelement wird also gleichfalls das Oxydationsmittel an der Stelle, wo die zu verbrennende Kohle nicht ist, enthalten müssen und zwar muss es entweder der Sauerstoff der Luft selbst sein, oder ein in beliebiger Menge aus diesem zu erhaltendes Oxydationsmittel. Ein solches Element würde genau denselben chemischen Prozess zeigen, wie ein gewöhnlicher Ofen: auf der einen Seite würde Kohle eingeschüttet werden, auf der anderen Seite müsste Sauerstoff zugeführt werden, und Kohlensäure würde als Produkt der Wechselwirkung entweichen. Nur muss noch ein passender Elektrolyt eingeschaltet werden, der den elektrischen Vorgang vermittelt. Dieser Elektrolyt würde nur als Zwischensubstanz wirken und keinen Verbrauch erfahren.

Es ist hier nicht der Ort, die möglichen technischen Einzelheiten auseinanderzusetzen, die zu dem Ziele führen könnten, denn bis diese Aufgabe einmal ernst in Angriff genommen wird, wird noch einige Zeit vergehen. Aber dass es sich hier nicht um eine unpraktische Gelehrtenidee handelt, glaube ich allerdings annehmen zu dürfen. Denn wir haben hier in der That einen Fall, wo sich der Erfolg vollständig übersehen lässt, ebenso wie z. B. bei irgend einer mechanischen Aufgabe, und die Technik hat nur das Problem zu lösen, die billigste und beste Form zu finden, in welcher die Sache auszuführen ist.

Der eben besprochene Gegenstand ist nicht der einzige, dessen künftige Entwicklung die elektrochemische Wissenschaft mit einiger Sicherheit voraussehen lässt. Eine andere hinlänglich wichtige Sache ist z. B. die Frage nach den Akkumulatoren, d. h. nach der besten Aufspeicherung der elektrischen Energie. Wir haben das Problem zu lösen, in einem möglichst kleinen Raume und Gewicht ein

Maximum von Energie aufzuspeichern. Nun ist die Energie proportional sowohl der Elektrizitätsmenge, die in dem Akkumulator steckt, wie seiner elektromotorischen Kraft. Die erstere ist wieder dem elektrochemischen Äquivalent der angewandten Stoffe proportional. Nun ist in dem gewöhnlich benutzten Bleiakкумуляtor der erste Faktor sehr ungünstig gross. Das elektrochemische Äquivalent des Bleis ist 100; denken wir uns, dass wir an seiner Stelle zweckmässig Aluminium verwenden könnten, dessen Äquivalent nur 9 ist, so könnten wir das Gewicht der Elektrode auf den elften Teil verringern und eine ganz ausserordentliche Ersparnis an Gewicht erzielen. Nun, ich glaube nicht, dass der Aluminiumakkumulator jemals praktisch werden wird, dazu sind zu viele ungünstige Umstände vorhanden. Aber Aluminium ist ja nicht das einzige Metall mit kleinem Äquivalent, und es scheint mir nicht ganz überflüssig, auch über diesen Punkt ein Wort zu sagen.

Schliesslich möchte ich noch einige Worte über das Gebiet der Elektrolyse sagen, welches gegenwärtig im Vordergrund der technischen Anwendung steht. Man ist gewohnt, hierbei primäre und sekundäre Vorgänge zu unterscheiden, doch hat sich jetzt, wie ich meine, allmählich herausgestellt, dass dieser Unterschied wenig zweckmässig und auch kaum haltbar ist. Wenn wir z. B. eine Lösung von Kaliumsulfat der Elektrolyse unterwerfen, so erhalten wir an den Elektroden nicht Kalium und eine Verbindung SO_4 , welche die Ionen des Kaliumsulfats sind, sondern statt derselben Wasserstoff und Kaliumhydroxyd auf der einen, Sauerstoff und Schwefelsäure auf der anderen Seite, und man bezeichnet diese Produkte als sekundär, indem man annimmt, dass die Ionen des Salzes, nämlich Kalium und SO_4 , allerdings zunächst ausgeschieden werden, dass sie aber alsbald auf das vorhandene Wasser wirken, und dabei die genannten Stoffe geben, die thatsächlich auftreten.

Nun, messen wir die elektromotorische Kraft, welche für diese Elektrolyse erforderlich ist, so finden wir sie kleiner, als sie gemäss der üblichen Annahme sein müsste, sie ist dagegen so gross, als wären die thatsächlich auftretenden Produkte die primären. Ich kann leider die Grundlagen dieser Rechnung hier nicht noch auseinandersetzen, die Thatsache ist aber ganz allgemein: stets hängt die elektromotorische Kraft nur von den wirklich eintretenden Prozessen ab, und in keiner Weise von denen,

die wir als die primären anzusehen pflegen. Es scheint daher wenig zweckmässig, diesen Unterschied beizubehalten, und wenigstens für die Berechnung der Polarisation bei der Elektrolyse gewährt die Unterscheidung primärer und sekundärer Vorgänge keinen Nutzen.

Indessen liegt hier doch noch eine nicht unwichtige Verschiedenheit vor, die nur in der üblichen Ausdrucksweise nicht zu ihrem eigentlichen Recht gekommen ist. Es ist dies die Unterscheidung zwischen den Stoffen, welche die Leitung vermitteln, und denen, die sich an der Elektrode abscheiden. Beide sind nicht die gleichen und können es auch nur in den wenigsten Fällen sein, denn nur die wenigsten Ionen können ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung in unelektrische Verbindungen übergehen, wie sie das an den Elektroden thun müssten, wenn es nur primäre Produkte der Elektrolyse im gewöhnlichen Sinne geben sollte. Der Unterschied, den man uneigentlich mit den Worten primäre und sekundäre Zersetzungsprodukte bezeichnet hat, ist auf die Frage zu beziehen: was leitet den Strom, und was tritt an der Elektrode aus? In einigen wenigen Fällen sind das die gleichen Stoffe, wie z. B. bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlormagnesium, wo Chlor und Magnesium auftritt; in den meisten Fällen sind es jedoch ganz verschiedene Stoffe, und es ist keine Notwendigkeit vorhanden, dass es die gleichen sein müssten.

Welche Stoffe scheiden sich aber an den Elektroden ab, wenn die Möglichkeit vorliegt, dass verschiedene auftreten? Auch diese Frage lässt sich allgemein beantworten: es sind stets die Stoffe, deren Abscheidung die kleinste elektromotorische Kraft erfordert. Dabei ist es ganz einerlei, ob sie primär oder sekundär im gewöhnlichen Sinne sind, d. h. ob sie den Hauptteil der Stromleitung besorgen oder nicht.

Für die Leitung des Stromes und für den dabei auftretenden Widerstand kommen alle vorhandenen Ionen nach Massgabe ihrer Menge oder Konzentration und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit in Betracht, und die hiermit in Zusammenhang stehenden Grössen berechnet man nach diesen Umständen; für die Polarisation an der Elektrode dagegen ist nur das von Bedeutung, was sich ausscheidet. Beide Dinge sind in hohem Masse unabhängig voneinander, und nur das, dass man diese Unabhängigkeit nicht vorausgesetzt hat, ist die Ursache jener wenig angemessenen Ausdrucksweise gewesen. Ich

glaube nicht, dass die Betonung dieser Punkte nur von theoretischem Interesse ist; ich bin im Gegenteil der Meinung, dass mangelnde Klarheit darüber die Ursache so mancher praktischen Misserfolge gewesen ist.

Es liessen sich noch manche andere Sachen auf diesem so reichen Gebiete besprechen, doch ich muss zum Schlusse eilen. Es ist gegenwärtig in weiten Kreisen der Technik bereits die Überzeugung verbreitet, dass gerade die wissenschaftliche Elektrochemie, wie sie sich in letzter Zeit entwickelt hat, berufen ist, der Technik bei ihrem Vordringen in das vielversprechende neue Land hilfreich zu sein und ihr die Wege zu zeigen; bauen muss sie sie freilich selbst. Die Thätigkeit der Wissenschaft ist dabei positiv wie negativ; sie zeigt sowohl, was man machen kann, wie sie auch sagen kann: dies geht sicher nicht. Die Thätigkeit des technischen Erfinders wird dadurch nicht überflüssig gemacht. Denn die Wissenschaft redet nur, wenn sie gefragt wird, mit ja oder nein, und auch dann weiss sie nicht immer Antwort; der Erfinder aber hat die schwere Aufgabe, das Problem erst so weit zu gestalten, dass der Wissenschaft die Frage überhaupt gestellt werden kann. Und wenn endlich die Frage an die Wissenschaft gestellt wird, wie oft muss diese dann sagen: daran habe ich noch nicht gedacht! Hier ist der Ort, wo auch die Wissenschaft von der Technik ihren geistigen Gewinn zieht, und jeder von uns, der Gelegenheit gehabt hat, solche gelegentliche Gewinne zu machen, weiss, von welchem Werte sie uns sein können.

Deshalb ist es mir als ein überaus erfreuliches und vielversprechendes Zeichen des bewussten Zusammengehens von Wissenschaft und Praxis erschienen, dass mir Gelegenheit gegeben ist, an dieser Stelle mich aussprechen zu können, und ich wünsche nur, dass die Zeit dabei nicht verloren ist. Ein gleich erfreuliches Zeichen war mir vor kurzer Zeit bei Gelegenheit der Gründung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft, die nur ihre vollständige Organisation abwartet, um sich dem Verbands anzuschliessen, entgegengetreten. Auch in diesem Falle überraschte mich das Gewicht, welches auf die Beteiligung der Vertreter der reinen Wissenschaft gelegt wurde. Und ich muss auch meinen Kollegen nachsagen, dass von einem gewissen hochmütigen Ablehnen, welches man uns manchmal, ob mit Recht oder Unrecht, will ich nicht entscheiden, zum Vorwurf gemacht hat, nicht das geringste zu

merken war. Vielmehr war hüben wie drüben das Bewusstsein vorhanden, dass jeder dem anderen etwas zu bringen hatte, und jeder von dem anderen etwas lernen konnte. Ich sehe in diesem Verhältnis die sicherste Gewähr dafür, dass auch auf diesem Felde unser deutsches Vaterland sich alsbald an die Spitze der übrigen Kulturvölker setzen wird. Man hat uns das „Volk der Denker“ genannt, wahrscheinlich als Anerkennung dafür, dass wir so lange das Handeln — und damit das Gewinnen — anderen Völkern überliessen. Nun, wir haben ja inzwischen gezeigt, dass wir auch handeln können, und ich meine, wir haben gute Gelegenheit dazu, auch in diesem friedlichen Wettkampfe zu zeigen, dass wir gelernt haben, zu handeln, und zwar schnell und schneidig zu handeln.



WISSENSCHAFTLICHE AUFGABEN DER ELEKTROCHEMIE.

Von Professor Dr. *Friedrich Vogel* in Charlottenburg.

(Fortsetzung.)

II. Die Vorgänge an der Kathode. Bei der Elektrolyse wässriger Lösungen und geschmolzener Salze spielen sich an der Kathode häufig Vorgänge ab, welche die primäre Abscheidung des Kation ganz oder teilweise verdecken. Ja, bei gewissen elektrolytischen Prozessen treten diese Vorgänge derart in den Vordergrund, dass sie geradezu, wie bei der Darstellung der Hydroxyde der Alkalien, als Ziel der Prozesse gesetzt werden. Die Praxis hat sich dieser als sekundär bezeichneten Vorgänge teilweise bemächtigt, die Theorie aber hat sie nur wenig berücksichtigt und sich damit begnügt, Abweichungen vom Faradayschen Gesetz durch den Hinweis auf die sekundäre Natur gewisser Reaktionen zu erklären.

Der Praktiker spricht wohl von einer theoretischen Ausbeute bei einem elektrolytischen Prozess für Metallgewinnung, aber er weiss wohl, dass er zu dieser sog. theoretischen Menge einen echten Bruch als Faktor hinzufügen muss, um ein praktisch brauchbares Resultat zu erhalten.

Es würde nun von grosser Bedeutung für die wirtschaftliche Vorberechnung elektrolytischer Prozesse sein, wenn man nach den gegebenen Verhältnissen im voraus angeben könnte, um wieviel