

Die Oxydation mit Chromsäure führten wir in derselben Weise wie bei der I-Verbindung durch und bekamen in guter Ausbeute eine seidenglänzende, tiefgelbe Masse von feinen Nadeln, die, einmal aus Eisessig umkrystallisiert, bei 251.5—252.5° schmolz. Das Gemisch mit dem bei der Oxydation der I-Verbindung erhaltenen 3-Chlorphenanthrenchinon schmolz bei 252—253°.

Upsala, Universitätslaboratorium.

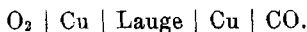
155. K. A. Hofmann: Die Aktivierung von Kohlenoxyd am metallischen Kupfer und die Generatorgaskette, sowie die elektromotorische Betätigung von Alkaliformiat.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Labor. der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 28. Mai 1918.)

Nach vorausgehender Mitteilung¹⁾ wird Kohlenoxyd in Gegenwart von Sauerstoff an alkalisch benetztem Kupferkontakt bei Zimmertemperatur rasch zu Kohlensäure oxydiert, und zwar hauptsächlich durch die Wirkung eines Kupferprimäroxyds von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$. Dabei blieb unentschieden, ob neben dem Sauerstoff, der durch Bildung dieses Kupfersuperoxyds aktiviert wird, auch das Kohlenoxyd in Berührung mit dem metallischen Kupfer nicht nur adsorbiert, sondern in einen neuen wirksameren Zustand gelangt.

Diese wichtige Frage ließ sich entscheiden, wenn es gelang, den Vorgang Sauerstoff \rightarrow Kupfer \rightarrow Oxyd \rightarrow Kohlenoxyd-Kohlensäure räumlich zu trennen unter Aufbau einer galvanischen Kette, die Sauerstoff | Kupfer am einen und Kohlenoxyd | Kupfer am andern Pol enthielt, getrennt durch einen alkalischen Elektrolyten nach dem Schema:



In der Tat gibt diese Zusammenstellung Spannungen von 0.92 Volt etwa und unter besonderen Bedingungen solche bis 1.04 Volt bei 20°, was unter Berücksichtigung des Einzelpotentials der Sauerstoff-Kupferoxyd-Elektrode zu:

$$\text{EMK} (\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2) = 1.32 \text{ Volt}$$

führt.

Der aus der Dissoziation der Kohlensäure nach Nernst und v. Wartenberg²⁾ berechnete Wert der freien Energie der Kohlen-

¹⁾ B. 51, 1334 [1918].

²⁾ Göttinger Nachrichten 1905, Heft 1.

oxyd-Verbrennung verlangt bei 17° EMK = 1.343 Volt, was in Anbetracht der hier möglichen Messungen eine sehr gute Übereinstimmung genannt werden darf.

Nachdem die Verwirklichung des Kohlenoxyd-Elementes von mehreren Seiten, darunter auch von Borchers (siehe weiter unten) angestrebt worden war, ist es zuerst F. Haber und A. Moser¹⁾ gelungen, bei hohen Temperaturen die freie Energie der Kohlenoxyd-Verbrennung nahezu vollständig in elektrische Energie umzusetzen, indem sie unter Heizung mit siedendem Schwefel oder Phosphorpentasulfid einerseits Sauerstoff, andererseits Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gemenge auf die Platinbelege eines Glasrohres wirken ließen, das hier als Elektrolyt diente. Sie fanden die Kraft des Kohlenoxyd Elementes bei etwa 500° in der Nähe von 1 Volt, konnten aber infolge der geringen Leitfähigkeit des Glases nur minimale Ströme gewinnen. Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, welche die zur Aktivierung des Systems erforderliche hohe Temperatur einer praktischen Verwendung entgegenstellt, ist es auch rationeller, im Bereiche tieferer Temperaturen zu bleiben, weil die elektromotorische Kraft dieses Vorganges mit steigender Temperatur fallen muß.

Dagegen scheint das hier zu beschreibende Kohlenoxyd-Element, das am einen Pol Luftsauerstoff, am anderen Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur an Kupfer-Elektroden in bestleitendem, alkalischem Elektrolyten verbraucht, das lang gesuchte Generatorgas-Element zu sein, das den wesentlichen Teil der Oxydationsenergie von Kohl, nämlich die Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd, elektromotorisch verwerten läßt.

Aber der leidige Mangel der meisten Gaselemente, nämlich die langsame Einstellung eines brauchbar hohen Potentials, sowie das beträchtliche Sinken der Klemmenspannung bei Stromentnahme unter starker Polarisierung, zeigt sich auch hier, und zwar nicht wie bei dem Knallgas-Element von Mond, Langer und Quincke²⁾ an der Sauerstoff Elektrode, sondern am Kohlenoxydpol. Die besonderen, zur Beseitigung dieses Fehlers erforderlichen, erfinderisch neuen und eine praktische Ausführung erst ermöglichenden Bedingungen sind in der bereits eingereichten Patentschrift angegeben und dürfen hier mit Rücksicht auf die gegenwärtig waltende Zensur nicht bekannt gegeben werden.

Doch bieten die zunächst rein wissenschaftlichen Versuche im Hinblick auf das Problem der Kohlenoxyd-Aktivierung im allgemeinen,

¹⁾ Z. El. Ch. 11, 593 [1905].

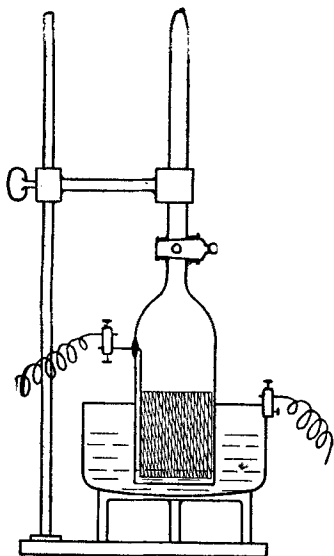
²⁾ Z. El. Ch. 4, 132 [1897].

sowie auf die Lösung der eingangs gestellten Frage genügend Stoff zu der folgenden kurzen Beschreibung.

Versuchsergebnisse.

I. Vergleich von Wasserstoff und Kohlenoxyd hinsichtlich ihrer elektromotorischen Betätigung.

Die im Folgenden zumeist gebrauchte Versuchsanordnung ist in ihren wesentlichen Teilen aus der nebenstehenden Zeichnung ersichtlich. In der Glocke befindet sich das Kupfer- bzw. platinirtes Platindrahtnetz größtenteils bedeckt mit dem Gas und unten in den Elektrolyten getaucht. Den Sauerstoffpol bildet eine gerauhte Platinschale oder ein flacher Kupfertiegel, die isoliert auf Glas gestellt sind. Durch Aufsaugen der Flüssigkeit in der Glocke wird zunächst das Drahtnetz mit dem Elektrolyten bedeckt, dann wird das Gas hereingelassen, so daß 1–2 cm Überdruck im Innenraum herrscht.



Zur Messung der Spannung diente ein empfindliches Voltmeter von 846 Ohm Widerstand, das mit dem Element über 70000 Ohm geschlossen war. Zur Dämpfung der Schwingungen war ein Nebenschluß von 3000 Ohm am Voltmeter angebracht. Der Apparat war so eingestellt, daß 100 Teilstriche genau 1 Volt entsprachen und 0.01 Volt unmittelbar noch abgelassen werden konnten.

Diese mir von Hrn. F. Dolezalek vorgeschlagene und freundlichst überlassene Anordnung läßt allerdings nur die Klemmenspannung Kl messen; doch kommt diese nach dem bekannten Satz:

$$Kl = EMK \cdot \frac{W_a}{W_a + W_i}$$

der elektromotorischen Kraft EMK sehr nahe, wenn der äußere Widerstand W_a dem inneren Widerstand des galvanischen Elementes W_i sehr bedeutend überlegen ist, was hier zutrifft. Der Vergleich mit einem Cadmium-Normalelement und eine unmittelbare Kontrolle mit einem Elektrometer bewiesen, daß die so abgelesene Klemmenspannung um etwa 0.01 Volt kleiner ist als die elektromotorische Kraft. Um diese Korrektur sind die weiterhin angegebenen Werte

von EMK erhöht. Auf eine über 0.01 Volt hinausgehende Genauigkeit durfte hier nicht Rücksicht genommen werden, weil die Einstellung der Potentiale stets nur langsam und mit merklichen Schwankungen erfolgte. Präzisionsmessungen sollen einer späteren ausführlicheren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die hier gewählte Meßmethode hat den Vorteil der fast augenblicklichen Ablesungsmöglichkeit und genügt, wie sich zeigen wird, vollkommen zur Untersuchung der hier gestellten Fragen.

1. Luft | Platinschale rauh gegen platinisiertes Platin | Gas.
 $T = 20^{\circ}$.

a) Elektrolytisch entwickelter Wasserstoff gibt bei reiner Kalilauge von 5–25 % nach einigen Stunden $EMK = 1.03$ Volt, nach Tagen 1.125 Volt und fällt dann langsam auf 1.03 Volt bis etwa 1.00 Volt.

Diese Kette ist nichts anderes als eine bequemere Form des Groveschen Knallgas-Elementes mit Luft statt reinem Sauerstoff. Dies bedingt bekanntlich¹⁾ eine Verminderung der elektromotorischen Kraft um etwa 0.01 Volt gegenüber reinem Sauerstoff.

Glüht man die Platinschale nach Auswaschen mit reinem Wasser und richtet das Element von neuem ein, so erhält man neuerdings die höheren anfänglichen Werte, und diese fallen später langsam wieder ab.

Wie längst bekannt ist, beruht dieses Steigen und Fallen des Potentials auf der mangelhaften Einstellung der Sauerstoff-Elektrode, die bei gewöhnlicher Temperatur niemals den theoretischen Wert von 1.237 Volt für die Knallgaskette erreichen läßt.

Hier diene diese Bestimmung nur als praktische Kontrolle für die Brauchbarkeit der gewählten Versuchsanordnung.

b) Reines, aus Ameisensäure und Schwefelsäure entwickeltes Kohlenoxyd²⁾ gibt unter denselben Bedingungen sofort $EMK = 0.46$ Volt, nach 30 Minuten 0.77 Volt, nach 2.5 Stdn. 0.96 Volt und nach Tagen 1.02 Volt. Kurzschluß während 1 Stde. drückt EMK auf 0.04 Volt herab, doch steigt diese schon in 5 Minuten auf 0.72 Volt, in 2 Stdn. auf 0.93 Volt wieder an.

Wie der Höchstwert von 1.02 Volt bei 20° erweist, erreicht man so zwar nicht das für den Vorgang $CO \rightarrow CO_2$ theoretisch³⁾ berechnete Potential von 1.343 Volt, auch nicht, wenn man durch Addition von 0.11 Volt auf eine ideal wirkende Sauerstoff-Elektrode um-

¹⁾ cf. Förster, *Elektrochemie* 1915, S. 165.

²⁾ Solcher Weise wurde für diese Versuche das Kohlenoxyd stets dargestellt.

³⁾ Siehe eingangs.

rechnet und $EMK = 1.13$ Volt setzt, aber es ist doch hierdurch nachgewiesen, daß bei alkalischen Elektrolyten das Kohlenoxyd am Platin schon bei gewöhnlicher Temperatur wirksam ist. Dagegen liefert dieselbe Anordnung mit verdünnter Schwefelsäure nur Spannungen von höchstens 0.54 Volt¹⁾.

Das Kohlenoxyd bedarf demnach zu brauchbarer elektromotorischer Betätigung eines alkalischen Mediums.

Dagegen hat Borchers²⁾ das Kohlenoxyd in salzsaurer Kupferchlorürlösung als Anodenflüssigkeit wirken lassen und an der Anode durch die entladenen Chlor- oder Hydroxyl-Ionen das Kohlenoxyd nur teilweise zu Kohlendioxyd, größtenteils zu Oxalsäure oxydieren können; doch ist es fraglich, ob so das Kohlenoxyd als solches sich an der Stromlieferung beteiligt³⁾.

In unserer Zusammenstellung wird zwar das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydiert unter jedenfalls weitgehender elektromotorischer Betätigung, aber die Verwendung von Platin als Elektrodenmaterial schließt von vornherein jede Aussicht auf praktische Verwertung aus.

2. Luft | Platin rauh gegen blankes Kupfer | Kohlenoxyd. T = 20°.

Hier gelangt man bei 5-proz. Kalilauge⁴⁾ nach 2—3 Tagen bis zu 0.925 Volt, bei 15-proz. Kalilauge bis zu 0.995 Volt, bei 30-proz. Kalilauge bis zu 1.07 Volt.

Blankes Kupfer aktiviert demnach das Kohlenoxyd bei alkaalischem Elektrolyten noch etwas weitergehend als platinisiertes Platin, aber die Einstellung des Höchstpotentials dauert länger, und bei 25-Minuten-langem Stromschluß über 70000 Ohm sinkt die Spannung um etwa 0.05 Volt für Kupfer, und nur um etwa 0.02 Volt für Platin, obwohl die Fläche der Kupfer-Elektrode 15 qcm maß.

Saugt man die 30-proz. Kalilauge so hoch auf, daß das Kupferdrahtnetz ganz damit bedeckt ist und nicht mehr vom Kohlenoxyd erreicht wird, so fällt die Spannung sogleich auf 0.56 Volt, ein Beweis dafür, daß die allerdings auch erfolgende Lösung von Kupfer in der starken Lauge das Höchstpotential nicht bestimmen kann.

Bei dieser Anordnung ist zwar das platinisierte Platin als Kohlenoxydpol durch das viel billigere Kupfer ersetzt, aber die Platin-Sauerstoff-Elektrode noch beibehalten worden. Man könnte dafür natürlich

¹⁾ cf. Lorenz, Z. a. Ch. 20, 419 [1899].

²⁾ Z. El. Ch. 1897, S. 42ff.

³⁾ cf. Lorenz, loc. cit.

⁴⁾ Der Einfluß der Lauge-Konzentration auf das Potential läßt sich, wie an anderen Orten gezeigt werden soll, aus den Wasserdampf-Spannungen der betreffenden Lösungen berechnen.

eine Nickel- oder Mangansuperoxyd-Elektrode einschalten, doch war es zur Aufklärung der ursprünglich gestellten Frage wichtiger, das Verhalten von Kupferoxyd als Sauerstoffpol zu prüfen.

3. Luft | Kupferoxyd gegen blankes Kupfer | Gas. $T = 20^{\circ}$.

Es ist wenig bekannt, daß sich ein mit Alkalilauge bedecktes Kupferblech an der Luft mit schwarzem hydratischen Kupferoxyd bedeckt. Infolge des ziemlich energischen Verlaufes dieser Oxydation muß die freie Energie dieses Produktes wesentlich geringer sein als die des freien, an einer Platinfläche aktivierten Sauerstoffs. Doch hat diese Kupferoxyd-Elektrode, abgesehen vom Kostenpunkt, den Vorteil, daß sich in der Ruhezeit bei offener Kette von selbst ein Vorrat des Oxydationsmittels bildet, der bei Stromschluß verbraucht werden kann. Um dem Luftsauerstoff genügenden Zutritt zu gewähren, taucht man einen am oberen Rand eines Becherglases befestigten Streifen aus reinstem Kupferblech etwa 5 cm tief in den Elektrolyten und stellt die Glocke mit dem Kupferdrahtnetz so ein, daß ihre Mündung 2—3 cm unter dem unteren Rand des Kupferoxydbleches liegt.

Bei je etwa 50 qcm Elektrodenfläche erreicht man mit Kohlenoxyd-Füllung und mit 5-proz. Kalilauge nach Tagen Spannungen von 0.92 Volt, und bei Stromentnahme über 5 Ohm äußeren Widerstand sinkt die Spannung auf 0.2 Volt, um sich nur langsam wieder zu erholen, wenn über 70000 Ohm geschaltet wird.

Aber schon dieses Potential von 0.92 Volt zeigt, daß hier das Kohlenoxyd am Kupferdrahtnetz sich elektromotorisch betätigt; denn nach Verdrängung dieses Gases durch reinen Wasserstoff sinkt die Spannung auf 0.425 Volt und darunter bis auf 0.26 Volt, dasselbe Potential, das man auch erhält, wenn man das oxydierte Kupferblech gegen blankes Kupfer in 15-proz. Kalilauge ohne Gas schaltet, wobei das Kupfer zu Kupferoxydul oxydiert wird.

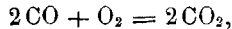
Hierdurch ist die Wirkungsweise des Kupfers bei der den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildenden Oxydation von Kohlenoxyd durch Sauerstoff am alkalisch benetzten Kontakt als ein elektrochemischer Vorgang aufgeklärt und im Hinblick auf das Ausbleiben der Wasserstoff-Oxydation unter denselben Bedingungen aufs neue¹⁾ der Satz bestätigt, daß ein wirksamer Kontakt beide Komponenten eines Gasgemisches aktivieren muß.

Um festzustellen, ob auch bei dieser elektrolytischen Oxydation von Kohlenoxyd ebenso wie bei direkter Vereinigung mit dem Sauerstoff am Kupferkontakt Kohlensäure und nicht etwa bloß Oxalsäure

¹⁾ cf. K. A. Hofmann, B. 49, 2371 [1916].

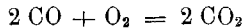
entsteht, wurde ein kurzgeschlossenes Element aufgebaut, indem ein Streifen Kupferdrahtnetz so durch die Biegung eines U-Rohres gezogen wurde, daß die beiden Enden noch etwa 2 cm über die eingefüllte reinste 5-proz. Kalilauge hinausragten. In einem Schenkel stand über dem Drahtnetz und der Lauge reines Kohlenoxyd, im anderen reiner Sauerstoff. Beide Gase waren an Hempel-Büretten, die je dasselbe Gas enthielten, nämlich Kohlenoxyd einerseits und Sauerstoff andererseits, angeschlossen, so daß die jeweilige Volumenabnahme und damit das Verhältnis, in dem sich Sauerstoff und Kohlenoxyd vereinigten, abgemessen werden konnte.

Anfangs wurde naturgemäß sehr viel mehr Sauerstoff als Kohlenoxyd verbraucht, weil sich das Kupfer im einen Schenkel oxydierte. Nach mehreren Wochen aber trat ein stationärer Zustand ein, bei dem annähernd doppelt so viel Kohlenoxyd in gleichen Zeiten aufgenommen wurde als Sauerstoff. Dies führt zu der einfachen Gleichung:



die auch noch durch die Analyse der Flüssigkeit im U-Rohr bestätigt werden konnte. Es wurden gefunden: Kaliumcarbonat in fast derselben Menge, wie sie nach dem Kohlenoxyd-Verbrauch zu erwarten war, daneben sehr geringe Spuren von Formiat und kein Oxalat.

Unsere Anordnung verwirklicht demgemäß das Kohlenoxyd-Luft-Element und bietet die Reaktionsenergie des Vorganges:



in Gestalt von elektrischer Energie, wenn auch zunächst infolge der Reaktionsträgheit nur in unvollkommener Weise.

Wie unten gezeigt werden soll, ist das Oxydationspotential der Luft | Kupferoxyd-Elektrode um etwa 0.28 V niedriger als das der Sauerstoff | Platin-Elektrode. Auf diese berechnet, folgt dann die elektromotorische Kraft zu $0.92 + 0.28 = 1.20$ Volt.

Vergleicht man diesen Wert mit dem aus der Zusammenstellung 2) Luft | Platin rauh Kalilauge Kupfer | Kohlenoxyd weiter oben unmittelbar gemessenen von höchstens 1.07 Volt, so zeigt der Unterschied von 0.13 Volt, daß das Platin, gegen Kupfer | Kohlenoxyd geschaltet, den Sauerstoff schlechter aktiviert, als wenn ihm Platin | Wasserstoff gegenübersteht. Die ist nicht befremdlich, weil man längst weiß, daß die den Sauerstoff katalysierende Kraft des Platins durch Kohlenoxyd sehr stark geschädigt wird, wofür hier die durch die Lauge hindurchdiffundierenden Kohlenoxydmengen ausreichend sind.

Über die besonderen Mittel, welche die Aktivierung von Kohlenoxyd am Kupferkontakt begünstigen und die Polarisierung bei Stromentnahme vermindern, darf aus den eingangs angegebenen Gründen zunächst noch nichts mitgeteilt werden, doch sei bemerkt, daß es

gelingen ist, eine Höchstspannung von 1.04 Volt zu erreichen. Addiert man hierzu den freilich unsicheren Wert von 0.28 Volt für Luft | Platin minus Luft Kupferoxyd, so folgt für:

$$\text{EMK}(\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2) = 1.32 \text{ Volt bei } 20^\circ,$$

womit die theoretisch mögliche elektromotorische Kraft des Generator-gas-Elementes = 1.343 Volt bei 17° fast erreicht ist.

Zwar ist dieser Wert auf die schwankende Knallgaskette basiert und darum noch fraglich, aber die unmittelbar bestimmte elektromotorische Kraft von 1.04 Volt beweist, daß die Energie der Kohlenoxyd-Verbrennung sich bei gewöhnlicher Temperatur mindestens zum größten Teil in elektrische Energie verwandeln läßt.

Der Grund, weshalb hier nicht die *n*-Kalomel-Elektrode zur Messung der Einzelpotentiale herangezogen wurde, ist in der Natur unseres Vorganges begründet, der stets einen alkalischen Elektrolyten voraussetzt, während die Quecksilber-Normalelektroden saure Lösungen bedingen.

4. Luft | Kupferoxyd Kalilauge Platin (platinirt) | Gas. T 20°.

Diese Kette mußte deshalb untersucht werden, um das Einzelpotential der Kupferoxyd-Elektrode wenigstens annähernd auf das Potential der Luft | Platin-Elektrode beziehen zu können.

Reiner Wasserstoff lieferte eine schnell und immer wieder sich einstellende elektromotorische Kraft von 0.75 Volt, das ist um 1.03 — 0.75 = 0.28 Volt weniger als die Kette 1 mit Luft | Platin statt Luft | Kupferoxyd.

Dieser wegen der Unsicherheit des Luft | Platin-Potentials immerhin fragliche Wert genügt für die hier beabsichtigten Feststellungen.

Reines Kohlenoxyd gab nach Stunden die Höchstspannung von 0.74 Volt, die sich nach Stromschluß über 5 Ohm auf 0.29 Volt erniedrigte und von da in 3 Stunden wieder auf 0.71 Volt erholte, nachdem über 70000 Ohm geschaltet worden war. Addiert man zu der Höchstspannung von 0.74 Volt noch die eben ermittelte Differenz von 0.28 Volt, so erhält man 1.02 Volt für Luft | Platin Lauge Platin | Kohlenoxyd, wie er nach 1 wirklich gemessen worden ist.

II. Aufklärung des Vorganges der elektromotorischen Betätigung von Kohlenoxyd.

Wählt man für das Sauerstoff-Kohlenoxyd-Element eine andere als die vorhin beschriebene Form, so daß die Kupferdrahtnetz-Elektrode eine größere Längsausdehnung im Gasraum und im Elektrolyten erhält, z. B. in der Weise, daß man 20 cm lange Rollen mit

isolierter Stromverbindung in einem Hofmannschen Wasserzersetzungsgapparat unterbringt, dessen eines Rohr mit Kohlenoxyd, das andere mit Sauerstoff zur Hälfte gefüllt ist, so erhält man mit 5-prozentiger reiner Lauge als Elektrolyten mit unserer Meßvorrichtung meist nur Spannungen um 0.8 Volt, weil hier der innere Widerstand verhältnismäßig groß ist.

Wenn nach einigen Wochen das Kupfer an der Sauerstoffseite hinreichend oxydiert ist, nähert sich bei Stromschluß das Verhältnis des Verbrauches an Kohlenoxyd zu dem an Sauerstoff der Zahl 2, was der Gleichung $2 \text{ CO} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}_2$ entspricht.

Schließt man dieses Element kurz, so verschwinden beide Gase etwa 4-mal so schnell als bei offener Kette, woraus abermals die Beteiligung von Kohlenoxyd an der Stromlieferung folgt. Dabei erweist sich die Spannung als unabhängig von der Größe der dem Kohlenoxydgas dargebotenen Kupferfläche, so lange diese nur überhaupt aus der Flüssigkeit hervorragt. Gleiches gilt für die jeweils bei gegebenem sehr großen äußeren Widerstand entnehmbare Stromstärke.

Das Kohlenoxyd betätigt sich demnach nicht an der mit der Feuchtigkeit aus dem Wasserdampf stets bedeckten, außerhalb des Elektrolyten liegenden Kupferfläche, sondern nur bei direkter Berührung mit der Lauge. Besonders deutlich zeigt sich dies, wenn man in einen Schenkel eines U-Rohres einen langen Streifen Kupferdrahtnetz bringt, mit 5-prozentiger reiner Lauge füllt und nun ein Gemisch von etwa 25 Volumen Sauerstoff mit 75 Volumen Kohlenoxyd aus einer Hempel-Bürette zuführt. Alsdann vollzieht sich hier der früher¹⁾ von mir beschriebene Vorgang der katalytischen Oxydation des Kohlenoxydes infolge der geringen Kontaktfläche nur langsam. Bei ruhigem Stehen bedeckt sich das aus der Flüssigkeit herausragende Kupfer mit dunklem Kupferoxyd (Sekundäroxyd, cf. die erwähnte Mitteilung), während unterhalb der Flüssigkeit das anfangs auch oxydierte Kupfer bis weit hinab allmählich dunkelrot wird und an der Biegung des U-Rohres sich ein roter Absatz zeigt. Hieraus folgt, daß das Kohlenoxyd im gelösten Zustande wirkt, nicht als adsorbiertes Gas.

Damit hängt auch die Beobachtung zusammen, daß alle vorher beschriebenen galvanischen Elemente, soweit sie Kohlenoxyd als wirksames Gas enthalten, gegen stärkere Erschütterung empfindlich sind, und zwar in der Weise, daß kurzes Schütteln genügt, um das Potential etwa 0.05 Volt herabzudrücken. Sehr wahrscheinlich wird hierbei die elektromotorisch wirksame flüssige Schicht von der Kupfer-

¹⁾ B. 51, 1334 [1918].

Elektrode entfernt, und ihre Wiederherstellung erfordert 10—20 Minuten Zeit.

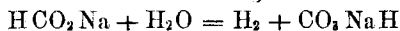
Da nur stark alkalische Elektrolyte das Kohlenoxyd weitgehend elektromotorisch wirksam machen, liegt es nahe, anzunehmen, daß das bekannte Produkt der alkalischen Bindung von Kohlenoxyd, nämlich das Ameisensaure Alkali, hier ausschlaggebend wirkt, zumal da auch fast immer Spuren von Formiat im gebrauchten Elektrolyten gefunden werden konnten. Die Versuche widerlegten aber diese Annahme. Weder die Zuführung von Alkaliformiat (5 g Na-Formiat in 25 ccm derselben Lauge, wie sie der Elektrolyt enthielt) zu der teilweise mit Kohlenoxyd bedeckten Kupferelektrode erwies sich positiv wirksam, noch auch ließ sich ein brauchbares Element nach dem Schema:

Luft | Kupferoxyd, Lauge, poröse Tonzelle, alkalisches Formiat | Kupfer aufbauen.

War die Formiatlösung stark alkalisch, so zeigte das negative elektrische Kupfernetz gegen das positive Kupferoxydblech eine Spannungsdifferenz von 0.2—0.27 Volt bei 24—26°, während bei stark saurer Formiatfüllung umgekehrt das Kupfernetz sich als positiver und das Kupferoxydblech als negativer Pol erwies mit einer Differenz von etwa 0.27 Volt.

Das Formiat beteiligt sich demnach nicht wesentlich an der Potentialbildung, die hier von dem Unterschied der Oxydationsfähigkeit des Kupfers herrührt, die in alkalischer Flüssigkeit bedeutend größer ist als in saurer.

Freilich kann man auch eine Formiatlösung zur Stromlieferung heranziehen, wenn man von dem katalytischen Zerfall:



Gebrauch macht. Wie schon in der früheren Mitteilung berührt worden ist, kann man an einer Zelle Luft | Kupfer alkalische Formiatlösung Palladium¹⁾ Spannungen bis zu 0.66 Volt beobachten, wobei das Palladiumblech als Wasserstoff-Elektrode gegenüber dem Kupferoxyd wirkt.

Noch viel besser läßt sich das scheinbar paradoxe Phänomen der elektromotorischen Betätigung eines Oxydationsvorganges ohne räumliche Trennung von Oxydations- und Reduktionsmittel zeigen, wenn man einen Braunsteinpol aus einem Leclanché-Element in deutlich

¹⁾ Siehe hierzu auch die Mitteilung von G. Bredig, Ph. Ch. 81, 385 [1912], insbesondere hinsichtlich der Wasserstoff-Beladung einer mit Rhodium überzogenen Platin-Elektrode.

alkalischer Formiatlösung, entsprechend 40 g Ameisensäure auf 600 ccm, ohne Diaphragma oder sonstiges Trennungsmittel unmittelbar gegenüberstellt einem zylindrisch umgebenden Silberblech, das durch längeres Eintauchen in 0.2-prozentige Palladiumchlorürlösung mit einem Hauch von Palladium überzogen worden ist.

Im ersten Augenblick, wo das Silber-Palladium-Blech untergetaucht worden ist, liegt die Spannung unterhalb 0.4 Volt, nach 5 Minuten bei 23° hat sie schon 1.02 Volt und nach 20 Minuten 1.03 Volt erreicht und bleibt hier stundenlang, um dann langsam zu fallen, weil das Palladium-Silber-Blech seine katalysierende Kraft allmählich vermindert. Bringt man aber das Blech nach Abspülen mit Wasser für mehrere Stunden an die Luft, so wird es neuerdings wirksam. Stellt man den Braunsteinpol in eine poröse Tonzelle, so kann man nachweisen, daß dort keine im Vergleich zum Gesamtameisensäureverbrauch erhebliche Oxydation des Formiates eintritt. Im wesentlichen handelt es sich hier um ein Braunstein-Wasserstoff-Element, beruhend auf der Trägheit des Oxydationsmittels gegen die den elektromotorisch wirksamen Wasserstoff liefernde Substanz, die erst am katalysierenden Pol sich betätigen kann.

Diese und ähnliche Versuche sollen später ausführlich beschrieben werden.

Da nach dem Vorausgehenden das aus Kohlenoxyd und Lauge endlich entstehende Formiat sich an der Kupfer-Elektrode nicht potentialbestimmend betätigt und doch das Zusammenwirken von Kohlenoxyd und Alkali am Kupfer die Spannung liefert, so kann nur eine Zwischenstufe in Frage kommen, die der Formiatbildung vorausgeht. Hierauf weist schon die in der Praxis bekannte Beobachtung hin, daß die Formiatbildung bei erhöhter Temperatur plötzlich, gewissermaßen ruckweise, einsetzt. Auch die von Raikow¹⁾ nachgewiesene Tatsache, daß Kohlenoxyd im Entstehungszustande aus Chloroform und Lauge viel schneller auf alkalisches Kupferoxyd reduzierend wirkt als das fertige Gas oder das Formiat, macht das Auftreten von Kohlenoxyd in einer besonderen aktiven Form wahrscheinlich.

Als solche kommt für uns in Betracht das labile isoameisensaure Alkali $\text{HO}\cdot\text{C}\cdot\text{OK}$, dessen Bildungsenergie aus Kohlenoxyd und Lauge so gering sein muß, daß durch diese Zwischenstufe die freie Energie des schließlichen Vorganges $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ nicht merklich herabgedrückt wird; denn sonst hätte die elektromotorische Kraft unserer Ketten wesentlich geringer sein müssen als das theoretische Potential. Allein aus Lauge und Kohlenoxyd bildet sich dieses Zwischenprodukt

¹⁾ Z. Ang. 30, I 278 [1917].

bei Zimmertemperatur höchstens spurenweise, aber durch das Kupfer wird sein Auftreten begünstigt, indem die spezifische Affinität, die dieses Element in Cuproverbindungen gegenüber dem Kohlenoxyd äußert, entweder schon dem Metall eigen ist oder an der darauf befindlichen dünnen Oxydulschicht sich geltend macht.

So läßt sich vorstellen, daß Kohlenoxyd nach Betätigung seiner schwachen Nebervalenzen am Kupfer oder am Kupferoxydul sich schneller mit dem Alkali des Elektrolyten vereinigt zu einem labilen Gebilde $\text{Cu}\cdots\text{C}(\text{OH})(\text{OK})$, in dem einstweilen die Ursache der elektromotorischen Betätigung des Kohlenoxydes zu erblicken ist.

Läßt man Kohlenoxyd auf Lauge in Gegenwart von Kupferdrahtnetz bei 20° stehen, so wird das Gas zwar immer noch sehr langsam, aber doch reichlich 5-mal schneller aufgenommen als ohne Kupfer unter sonst gleichen Bedingungen.

Platin wirkt nach den vorausgehenden Versuchen ähnlich aktivierend wie Kupfer, während die übrigen bisher untersuchten Metalle, wie namentlich Silber und Nickel, keine dem Kupfer entsprechenden Ergebnisse lieferten.

Berichtigungen.

Jahrg. 49, Heft 14, S. 2256, 52 mm v. o. lies: »Schmp. 184.5° « statt » 104.5° «.

» 50, » 15/16, S. 1610, 16 mm v. o. lies: »4-Methyl-1-äthyl-cumaranons« statt »1-Methyl-4-äthyl-cumaranons«.

» 51, » 11/12, S. 1127, 21 und 24 mm v. o.

lies: » $+ 0.08$ « statt » $+ 0.12$ «.
 » $+ 14\%$ « statt » $+ 21\%$ «.