

würde also die Endpunkttrübung viel eher eintreten, als es dem wahren Äquivalenzzustand zwischen Silber-ion und Cyan-ion entspricht, d. h. der Silbertiter würde zu hoch erscheinen (vergl. Buckel von Kurve II). Fährt man jedoch mit dem Zusetzen von Jodkalium fort, so nimmt die Trübung wieder ab und verschwindet schließlich vollständig. Für die Titrationsmethode nach Liebig ist aus alledem zu schließen, daß ein Zusatz von Jodkalium nicht allein nichts nützt, wie auch Treadwell betont, sondern sogar unter Umständen das Titrationsergebnis fälschen kann.

Für das ammoniakalische Gebiet jedoch scheint hinreichend beweiskräftig erwiesen zu sein, daß brauchbare Ergebnisse bei Anwendung äquivalenter Indicatormengen, und zwar nur dann, zu erzielen sind¹⁾.

Zusammenfassung.

Es wird eine Titrationsmethode zur Bestimmung von Silber und zur Trennung gewisser Anionen von Jod-ion beschrieben, die an das Liebigsche cyanometrische Verfahren anschließt, aber in ammoniakalischer Lösung arbeitet. Es wird eine Reihe von Beleganalysen aufgeführt und schließlich eine Untersuchung über die Wirkungsweise des Indicators angestellt. Hierbei ergibt sich, daß der Indicator dann ein Optimum zeigt, wenn er in äquivalenter Menge neben den Reaktionsteilnehmern auftritt, und daß er entsprechend ein Minimum der Güte aufweist, wenn er in gleicher Weise bei der Liebigschen Methode angewendet wird.

127. K. A. Hofmann und B. Wurthmann: Die elektromotorische Wirksamkeit von Kohlenoxyd. II. Mitteilung.

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

(Eingegangen am 22. April 1919.)

Wie schon früher²⁾ berichtet wurde, kann man die Oxydationsenergie von Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur größtenteils als elektrische Arbeit gewinnen, wenn das Kohlenoxyd an einer mit

¹⁾ Eine weitere Bestätigung unserer Ergebnisse scheint in den jüngst veröffentlichten Messungen von Rebière (Bl. [4] 17, 306 [1915]) zu liegen. Verfasser wendet das Denigèssche Verfahren auf sehr verdünnte Lösungen an. Er findet, daß die Methode befriedigend gut arbeitet und zwar, wie wir nach unseren Ergebnissen annehmen dürfen, deshalb, weil nunmehr die Menge des zugefügten Indicators (tropfenweise) äquivalent wird mit den überhaupt in Reaktion tretenden Stoffmengen.

²⁾ K. A. Hofmann, B. 51, 1526 [1918]. Patentanmeldung vom 29. Mai 1918.

Alkalilauge benetzten Kupferelektrode einem Kupfer- oder Platin-Luftpol gegenüber gestellt wird.

Weil das Potential der dort verwendeten Sauerstoff-Elektroden unsicher ist, wurden genauere Messungen in Aussicht gestellt, deren Ergebnisse zusammen mit anderen einschlägigen Beobachtungen hier mitgeteilt werden sollen.

Wichtig ist zunächst der Nachweis, daß das Kohlenoxyd im Gegensatz zum Wasserstoff am Kupfer um 0.12 Volt stärker aktiviert wird als am Platin, sowie die Feststellung, daß die aus der Oxydation von Kohlenoxyd gewinnbare freie Energie der von Wasserstoff um 0.03 bis 0.08 Volt überlegen ist. Zur Betätigung des Luftsauerstoffs im Kohlenoxyd-Element erweist sich eine Kupfer-Elektrode deshalb besonders günstig, weil sie mit dem Sauerstoff ein Primäroxyd bildet, dessen oxydierende Kraft um mehr als 0.2 Volt größer ist als die von Cuprioxyd.

Als konstant wirkendes Oxydationsmittel erwies sich gefälltes Quecksilberoxyd¹⁾ unter 1- bis 2-normaler Kalilauge, also demselben Elektrolyten, der auch den Kohlenoxydpol umgab. Dies bot den Vorteil, daß die Messungen lange Zeit hindurch fortgesetzt werden konnten, ohne durch Diffusionsvorgänge gestört zu werden. Für die Aktivierung des Kohlenoxyds wurde als besonders geeignet gefunden eine galvanisch verkupferte Retortenkohle. Diese kam zur Vergrößerung der Oberfläche in Form eines unten durchbohrten, 10 cm langen und 2 cm weiten Tiegels zur Verwendung, der oben durch eine Schlinge aus Kupferdraht gehalten wurde.

Wie bei allen galvanischen Elementen, so ist auch hier die vollständige räumliche Trennung des Reduktionsmittels vom Oxydationsmittel Grundbedingung, d. h. das Quecksilberoxyd darf nicht zum Kohlenoxyd-Kupferpol gelangen. Weil die früher²⁾ beschriebene Meßvorrichtung einen verhältnismäßig kleinen inneren Widerstand des Elementes voraussetzt, durfte die Entfernung der Elektroden nicht zu groß genommen werden, so daß schließlich die aus beistehender Figur (S. 1187) ersichtliche Anordnung getroffen wurde.

Im untersten Teil befindet sich über dem eingeschmolzenen Platindraht etwas Quecksilber, darauf folgt eine Mischung aus gelbem Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul und zuletzt reines geschlämmtes Quecksilberoxyd. In die Krümmung des seitlichen Ansatzes wird ein Bausch Glaswolle gegeben, um das Übertreten des Oxyds in den Raum der Elektrode zu verhindern. Als Elektrolyt dient wie bei

¹⁾ F. S. Donnan und A. J. Allmand, Soc. 99, 845 [1911].

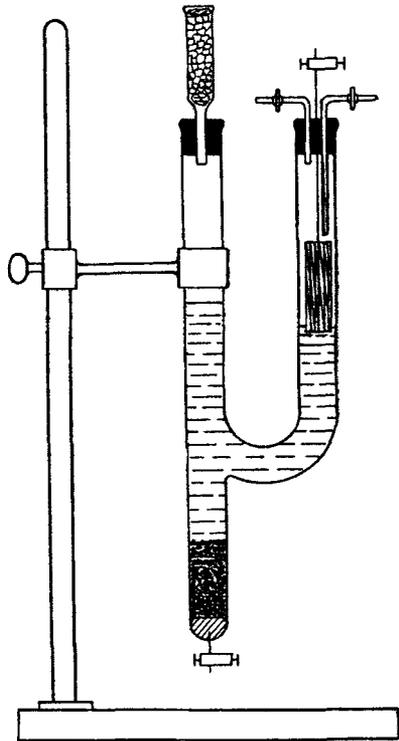
²⁾ loc. cit., 1528

allen folgenden Versuchen 15-prozentige reinste Kalilauge. Das obere Natronkalkrohr hindert den Zutritt von Kohlensäure aus der Luft zur Lauge. Die Messungen mit platiniertem Platinnetz und reinem Wasserstoff ergaben für:

1) $\text{H}_2 \mid \text{Pt Lauge HgO} \mid \text{Hg} = 0.928$ bis 0.932 oder abgerundet $= 0.93$ Volt mit befriedigender Konstanz bei 22° . In den Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft von Abegg, Auerbach, Luther (1909–10) ist für diese Kette mit 0.67-n. NaOH bei 16.5° $\varepsilon = 0.9287$ und bei 29.3° $\varepsilon = 0.9248$ angegeben, womit unsere Messungen demnach gut übereinstimmen.

Aus dem Potential der Quecksilberoxyd-Elektrode $= +0.107$ Volt ¹⁾ folgt für die Wasserstoff-Elektrode in der 15-proz. Lauge $\varepsilon = -0.932 + 0.107 = -0.825$ Volt gegenüber der Normal-Wasserstoff-Elektrode in 2-n. Schwefelsäure, in gleichfalls befriedigender Übereinstimmung mit den Daten der Elektrochemie. Da die Potentiale der Kohlenoxyd-Elektroden günstigsten Falles schon um ± 0.01 schwanken, hat es keinen Zweck, hier die Genauigkeit der Bestimmungen bis auf die dritte Dezimale auszudehnen. Ein Einfluß der Temperatur innerhalb der Grenzen $+18^\circ$ bis $+23^\circ$ machte sich nirgends bemerklich, desgleichen ein Druckunterschied des Gases um 10 cm Flüssigkeitssäule.

2) Für $\text{CO} \mid \text{Pt - Lauge HgO} \mid \text{Hg}$ konnte die Spannung von 0.91 Volt nicht überschritten werden, so daß es scheinen möchte, als stehe das Kohlenoxyd hinter dem Wasserstoff elektromotorisch zurück. Es ergab sich aber, daß Platin das Kohlenoxyd nicht zum Höchstwert, wie er mit Kupfer erreichbar ist, aktivieren kann.



¹⁾ cf. Förster, Elektrochemie, II. Auflage, S. 149.

3) Für $\text{CO} | \text{Cu-Kohle Lauge HgO} | \text{Hg}$ erhält man nach mehreren Tagen eine Spannung von etwa 0.94 Volt, die bei längerer Ruhe des Elementes auf den bisher höchsten Wert von 0.96 Volt bei 17—18° emporsteigt.

Der Hauptgrund für die langsame Entwicklung des Kohlenoxyd-Potentials am Kupfer-Kohle-Kontakt liegt zunächst in der leichten Oxydierbarkeit des letzteren. Erst nach längerer Zeit, wenn durch das Kohlenoxyd selbst die letzten Spuren Oxyd am Kontakt reduziert worden sind, kann dieser das Kohlenoxyd maximal aktivieren. Führt man neuerdings Kohlenoxyd zu, dann fällt die Spannung schnell herunter, weil die hierbei kaum zu vermeidenden Spuren von Sauerstoff die Kupferoberfläche oxydieren.

Die Höchstspannung von 0.96 Volt ergibt für das Kohlenoxyd, bezogen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode e_h $= -0.96 + 0.107 = -0.853$ Volt und zeigt, daß Kohlenoxyd bei 17—22° dem Wasserstoff um $0.96 - 0.93 = 0.03$ Volt elektromotorisch überlegen ist, und dies würde einer idealen Sauerstoff-Elektrode gegenüber in einem Element $\text{CO} | \text{Cu-Kohle Lauge Pt} | \text{O}_2$ (reversibel) zu $1.237 + 0.03$ Volt $= 1.267$ Volt führen.

Man kennt aber bis jetzt keine bei gewöhnlicher Temperatur das volle Sauerstoff-Potential gebende Elektrode; denn auch am frisch platiniierten Platin erreicht man für die Knallgaskette nur den Wert von 1.14 Volt. Addiert man hierzu den Unterschied Kohlenoxyd — Wasserstoff $= 0.03$ Volt, so muß eine Spannung von 1.17 Volt realisierbar sein. Diese zeigt das folgende Element.

4) $\text{CO} | \text{Cu Kohle Lauge Platin rauh} | \text{Luft}$ gibt leicht Werte von 1.07 bis 1.14 Volt bei 18—20° und als höchste Spannung 1.17 Volt bei 14°. Hierfür wurde eine längliche Glasglocke mit Hahn und eingehängter Kupfer-Kohletiegel-Elektrode in eine weite, stark mattierte Platinschale mit reiner 15-prozentiger Kalilauge getaucht und zwar so, daß die Glocke nahezu den Boden der Schale erreichte. Diese Bedingung scheint wesentlich zu sein, weil hierdurch die Diffusion von Kohlenoxyd aus der Glocke an den wirksamen Lauge-Platin-Luftrand verhindert oder wenigstens verzögert wird. Daß letzterer für die Sauerstoff-Aktivierung allein in Betracht kommt, lehrt die folgende einfache Beobachtung. Bringt man nämlich in die Platinschale neuerdings von derselben Kalilauge etwa 20 ccm hinzu, so sinkt die Spannung sofort um einige hundertstel Volt, weil die bis dahin wirksame Grenzschicht von der Lauge bedeckt wird, und erst nach 20—30 Minuten wird die frühere Spannung wieder erreicht, indem die neue Grenzschicht sich wieder gegen den Sauerstoff eingestellt hat. Kann nun das Kohlenoxyd ungehindert durch die Lauge zur Oberfläche,

zumal zum Rand der Schale, hindurchdiffundieren, so wird dort das Platin in bekannter Weise für die Sauerstoff-Aktivierung gelähmt.

Ebenso wie aus Element 2 und 3 eine geringere Aktivierung von Kohlenoxyd am Platin als am Kupfer folgt, wenn Quecksilberoxyd gegenüber steht, zeigt sich ein erheblicher Unterschied zwischen Element 4 und

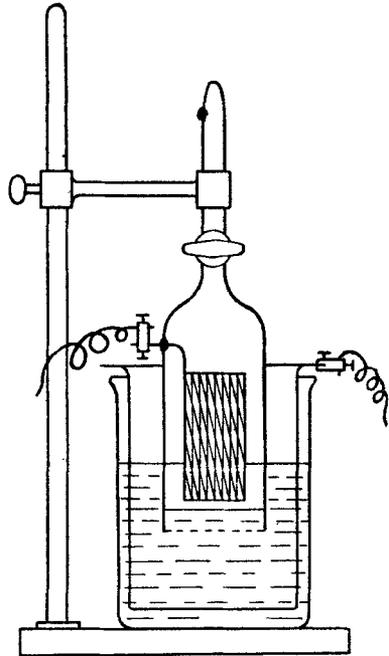
5) CO | Kohletiegel platiniiert Lauge Platin rauh. | Luft. Hier wurde nach monatelanger Beobachtung nur ein Höchstwert von 1.05 Volt bei 18° erreicht, was verglichen mit der Höchstspannung von Element 4 = 1.17 Volt eine Minderwertigkeit der Platin-Elektrode gegenüber der Kupfer-Elektrode von 0.12 Volt in bezug auf die elektromotorische Aktivierung von Kohlenoxyd ergibt.

Das Kupfer besitzt demnach die spezifische Fähigkeit, die Trägheit des Kohlenoxyds zu beseitigen und wird hierin von keinem der vielen hierauf hin untersuchten Metalle erreicht, auch nicht vom Platin, obwohl dieses Wasserstoff und Sauerstoff besser aktiviert als andere Metalle. Umgekehrt kann das Kupfer den Wasserstoff nicht merklich zur elektromotorischen Tätigkeit bringen.

Um das Kohlenoxyd Element der praktischen Verwertbarkeit näher zu bringen, kommt Quecksilberoxyd als Sauerstoffpol wegen des hohen Preises und der umständlichen Herstellungsweise nicht in Betracht; ebensowenig auch Platin als sauerstoff-aktivierende Elektrode. Dagegen eignet sich hierfür an der Luft in Gegenwart von Alkalilauge oxydiertes Kupfer sehr gut.

Schon in der ersten Mitteilung¹⁾ wurde angegeben, daß die Zusammenstellung

6) CO | Kupfer Lauge Kupferoxyd | Luft Spannungen von 0.92 Volt und unter besonderen Bedingungen bis zu 1.04 Volt bei 20° liefert. Die neueren, auf 8 Monate ausgedehnten Beobachtungen zeigten, daß mit der beistehend abgebildeten Anordnung regelmäßig Werte



¹⁾ B. 51, 1526, 1531 [1918].

von 0.95 bis 0.99 Volt bei 20° erreicht werden, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden.

Zunächst muß das unter der Glocke befindliche Kupferdrahtnetz mit lockerem Kupfer bedeckt sein, was man sowohl durch galvanische Verkupferung erreicht als auch dadurch, daß man das an der Luft mit Alkalilauge benetzte Metall sich oberflächlich oxydieren läßt und dann in der Glocke die Reduktion durch das Kohlenoxyd selbst herbeiführt. Sodann darf das als Luftsauerstoff-Elektrode wirkende Kupferblech nicht wesentlich tiefer in die Lauge eintauchen als bis zum unteren Rand der Glocke, und es soll etwa 1 cm unter der Flüssigkeit enden, damit die Luft möglichst vollständig auf die Oberfläche des Metalls treffen kann. Nur dann wirkt das mit Oxyd bedeckte Blech als Superoxyd-Elektrode und nicht als einfacher Kupferoxyd-Träger, wie weiter unten nachgewiesen werden soll. Um Spannungen von 1.02 bis 1.04 Volt zu erlangen, muß aber auch spurenweise Oxydation des als Kohlenoxyd-Elektrode dienenden inneren Kupfernetzes verhindert werden (siehe hierzu unter Element 3). Zwar ist der Zutritt von freiem Sauerstoff in die Glocke leicht zu vermeiden, aber aus dem oxydierten äußeren Kupferblech wird an die 15-proz. Kalilauge Kupferoxyd als blaue Lösung abgegeben und diese diffundiert allmählich zum Kupferkontakt. Bei der Kupferoxyd-Platte des Cupron-Elementes verhindert man bekanntlich die Auflösung von Kupferoxyd durch einen geringen Zusatz von Natriumthiosulfat zum Elektrolyten. Dieses Mittel gab hier keine besonders günstige Wirkung, wesentlich deshalb, weil dadurch auch das blanke Kupfer der inneren Elektrode oberflächlich mit Sulfür bedeckt wird.

Guten Erfolg hatte die Unterbindung des unteren Glockenrandes mit Kupferdrahtnetz. Dieses reduziert das gelöste Cuprioxyd zum unlöslichen Cuprooxyd, das sich teilweise auf dem untergebundenen Netz, teilweise in dessen nächster Nähe am inneren Rand der Glocke abscheidet.

Bringt man das Kohlenoxyd nicht über Kupfer, sondern über platinierterm Platin in die Glocke, so zeigt das Element

7) CO | Pt platiniert Lauge Kupferoxyd | Luft, wie schon früher¹⁾ mitgeteilt wurde, längere Zeit hindurch nur um 0.74 Volt liegende Spannungen, später aber wird mit nur 1 cm tief getauchtem äußerem Kupferoxydblech der Höchstwert von 0.91 Volt bei 18° erreicht. Dieser steht hinter dem für 6) erhaltenen um $1.04 - 0.91 = 0.13$ Volt zurück, d. h. um fast ebensoviel als bei 4), wenn an Stelle des Kupferkontaktes Platin gesetzt wird, cf. 5).

¹⁾ loc. cit., 1533.

Demnach steht das Platin hinsichtlich seiner Kohlenoxyd aktivierenden Wirkung hinter dem Kupfer auch gegenüber einem Kupferoxyd-Luftpol um etwa 0.13 Volt zurück und der Vorzug, den das Kupfer vor dem Platin voraus hat, ist nicht bedingt von der jeweils benutzten Sauerstoff-Elektrode.

Vergleicht man Element 3) $\text{CO} \mid \text{Cu}$ Kohle Lauge $\text{HgO} \mid \text{Hg} = 0.96$ Volt mit Element 6) $\text{CO} \mid \text{Cu}$ Lauge $\text{CuO} \mid \text{Luft} = 0.99$ Volt (ohne untergebundenes Kupfernetz), so scheint daraus zu folgen, daß das auf dem der Luft ausgesetzten Kupferblech gebildete Kupferoxyd ein um 0.03 Volt höheres Oxydationspotential besitzt als das Quecksilberoxyd. Dies ist aber unmöglich; denn Kupferoxyd ist weniger leicht reduzierbar als Quecksilberoxyd und entsteht im Gegensatz zu diesem schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft in Gegenwart von Alkalilauge.

Die Überlegenheit unserer Kupferoxyd-Luft-Elektrode gegenüber dem Quecksilberoxyd um 0.03 Volt zeigt sich aber wieder, wenn man statt Kohlenoxyd | Kupfer ein mit Wasserstoff bedecktes platinirtes Platinnetz dagegenschaltet.

8) $\text{H}_2 \mid \text{Pt}$ platinirt Lauge Kupferoxyd | Luft gab neuerdings bei 1 cm getauchtem Kupferoxydblech die Höchstspannung von 0.958 Volt bei 18.3° , was verglichen mit Element

1) $\text{H}_2 \mid \text{Pt}$ platinirt Lauge $\text{HgO} \mid \text{Hg} = 0.93$ Volt zu $0.958 - 0.93 = 0.028$ Volt

führt, also fast genau zu der gleichen Differenz der Kupferoxyd-Luft-Elektrode gegenüber dem Quecksilberoxydpol.

Der Widerspruch, daß ein an der Luft oxydiertes Kupferblech sowohl gegen Kohlenoxyd wie auch gegen Wasserstoff ein höheres Oxydationspotential zeigt als das sicher oxydationskräftigere Quecksilberoxyd, löst sich, wenn man reines, aus Kupfersulfat mittels Lauge gefälltes Cuprioxyd an Stelle des oberflächlich oxydierten Kupferbleches bringt und die näheren Bedingungen beachtet, unter denen das letztere in so auffallend hohem Maße wirksam wird.

R. Lorenz¹⁾ und Hans Hauser fanden für $\text{H}_2 \mid \text{Pt}$ platinirt 1-n. NaOH CuO Spannungen von 0.704 bis 0.763 Volt, während gelbes Quecksilberoxyd an Stelle von Kupferoxyd sehr konstant 0.937 Volt gab. Fertiges Cuprioxyd steht demnach, wie es die Erfahrung auch sonst lehrt, als Oxydationsmittel hinter dem Quecksilberoxyd zurück und zwar um rund 0.2 Volt und hinter dem Kupfer-Luft-Kontakt um mehr als 0.2 Volt. Unsere Kupferblech-Luft-Elektrode enthält demnach als potentialbestimmendes Oxyd nicht Cupri-

¹⁾ Z. a. Ch. 51, 94 [1906].

oxyd, sondern ein Kupferperoxyd oder ein höheres Oxyd mit 3- vielleicht auch mit 4-wertigem Kupfer.

Daß ein solches Primäroxid Cu_2O_3 , aqua oder vielleicht auch CuO_2 , aqua bei der Oxydation von alkalisch benetztem Kupfer an der Luft entsteht, wurde schon früher¹⁾ bei Versuchen nachgewiesen, welche die Oxydation von Kohlenoxyd mittels Sauerstoffs am Alkali-Kupfer-Kontakt bezweckten. Die Bildung eines intermediären Oxydes Cu_2O_3 bei der Oxydation von ammoniakalischem Kupferoxydul durch Luftsauerstoff hat Julius Meyer²⁾ wahrscheinlich gemacht, und es dürfte auch die Bildung von Nitrit und Nitrat aus metallischem Kupfer, Luft und Ammoniakwasser auf der Wirkung eines solchen Primäroxides beruhen.

Nun erklärt sich auch der Widerspruch zwischen unseren neueren und den früheren Messungen. Für das Element 8) H_2 | Pt platinirt Lauge Kupferoxyd | Luft war³⁾ die Spannung von 0.75 Volt gefunden worden, und auch neuerdings blieb dieser dem Cuprioxyd CuO nach den Messungen von Lorenz entsprechende Wert wochenlang nahezu konstant. Erst allmählich und bei nur 1 cm tief getauchtem Kupferblech trat die Steigerung bis zu 0.958 Volt hervor. Es muß demnach das Kupferblech oberflächlich erst weitgehend oxydiert und bei möglichst freiem Luftzutritt nur wenig von der Lauge bedeckt sein, damit es als Superoxyd-Elektrode wirken kann.

Auch die früheren Messungen mit dem Element 7) CO | Pt platinirt Lauge Kupferoxyd | Luft, die 0.74 Volt Spannung gaben, waren nur durch das Kupferoxyd-Potential bedingt, und erst die vorhin mitgeteilten neueren Messungen gaben schließlich den einem Kupfersuperoxyd entsprechenden Wert von 0.91 Volt. Dieses im Vergleich mit Cuprioxyd sauerstoffreichere Oxyd kann indessen nicht reines Cu_2O_3 sein, wie solches E. Müller⁴⁾ durch anodische Oxydation von Kupfer in sehr starker Natronlauge wahrscheinlich erhalten hat; denn unmittelbar nach Polarisation mit 4 Akkumulatoren ist die Spannung von Element 8) mindestens = 1.54 Volt bei 23°, also um etwa 0.6 Volt mehr, als das höchste an der Luft erreichbare Potential beträgt. Da aber aus den früheren⁵⁾ Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit von Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemengen am metallischen Kupfer für das Primäroxid die Formel Cu_2O_3 , aqua abgeleitet werden konnte, ist anzunehmen, daß dieses im Adsorptionsgleichgewicht oder in fester

¹⁾ K. A. Hofmann, B. 51, 1334 [1918], siehe dort auch die Literatur über höhere Kupferoxyde.

²⁾ B. 35, 3953 [1902].

³⁾ B. 51, 1533 [1918].

⁴⁾ Förster, Elektrochemie, II. Aufl., S. 287.

⁵⁾ B. 51, 1334 [1918].

Lösung mit Cuprioxyd das Luftpotential bewirkt, wie man ja auch für das Knallgaselement solche Mischungen von Platinoxyden als potentialbestimmend annimmt.

Der Sitz dieser Superoxydbildung befindet sich an der Grenzschicht, wo Luft, Kupfer und Lauge auf einander treffen, denn die Spannung sinkt sofort um etwa 0.25 Volt, sobald man außen 15 proz. Kalilauge nachfüllt, wodurch die Berührungsstelle bedeckt wird. Erst nach mehreren Stunden hat sich die neue Grenzschicht wieder gegen den Luftsauerstoff eingestellt und damit wird auch das vorhergehende Potential wieder erreicht. Die aktivierende Zone muß natürlich der Luft ungehindert ausgesetzt sein und darf nicht durch einen Beschlag mit Krystallen bedeckt werden. Bei Verwendung von Kalilauge als Elektrolyten tritt keine Krystallisation ein, weil das aus der Kohlenoxyd-Oxydation oder aus der Luft-Kohlensäure gebildete Kaliumcarbonat sehr leicht löslich ist. Aus Natronlauge aber scheidet sich am Rand allmählich krystalline Soda ab, und diese hindert den Luftzutritt zur Grenzschicht, so daß die Spannung nicht über die von Cuprioxyd (0.75 Volt) hinausgeht.

Die Untersuchungen über diese Autoxydation von Kupfer in Gegenwart von Alkalilauge werden fortgesetzt.

Wie aus 1) und 3) folgt, gibt Kohlenoxyd gegenüber Quecksilberoxyd eine um 0.03 Volt höhere Spannung als Wasserstoff, desgleichen nach 4) gegenüber Platin-Luft, und nach 6) mit 8) ist diese Überlegenheit von Kohlenoxyd über den Wasserstoff zu 0.08 Volt gegen Kupferoxyd-Luft gefunden worden. Da der Wasserstoff gegen eine ideal wirkende, reversible Sauerstoff-Elektrode die theoretisch berechnete Spannung von 1.237 Volt geben sollte, könnte man diese für Kohlenoxyd zu etwa 1.32 Volt annehmen. Weil nun die Kohlenoxyd-Oxydation in unserem Element über 2- bis 3-normaler Lauge stattfindet, müßte, wie kürzlich F. Auerbach¹⁾ berechnet hat, die freie Energie des alkalischen Kohlenoxyd-Luft-Elementes bei 20° 1.68 Volt betragen, also um etwa 0.36 Volt mehr, als von unserer Anordnung günstigsten Falles erwartet werden kann.

Auerbach schließt hieraus, daß irreversible Vorgänge in der Kette stattfinden, welche die Arbeitsfähigkeit der Verbrennung des Kohlenoxydes nicht in voller Höhe verwerten lassen.

Hierauf werden wir in einer späteren Mitteilung zurückkommen, welche den chemischen Vorgang der Kohlenoxyd-Betätigung in unserem Element klarlegen soll.

¹⁾ Z. El. Ch. 25, 82 [1919].

Einstweilen genügt der Nachweis, daß Kohlenoxyd am Kupfer in Gegenwart von Alkalilauge eine größere elektromotorische Kraft entfaltet als der Wasserstoff am Platin.

128. Alfred Magnus: Bemerkung zu der Veröffentlichung von Hrn. Max Volmer über eine einfache leistungsfähige Vakuum-Pumpe für Laboratorien¹⁾.

(Eingegangen am 28. April 1919.)

Im Jahre 1904 beobachtete ich wohl als erster, daß ein Quecksilberdampfstrahl, der aus einem engeren in ein weiteres Rohr axial eintritt, eine Saugwirkung ausübt, wenn im ganzen Apparat ein hinreichend hohes Vakuum vorhanden ist. Die Beschreibung der Apparatur nebst Theorie der Saugwirkung findet sich in meiner Dissertation²⁾, die aber, da sie nur als Dissertation und nicht in einer Zeitschrift veröffentlicht wurde, den späteren Konstrukteuren der auf diesem Prinzip aufgebauten Hochvakuum Pumpen entgangen sein dürfte. Als sich in den letzten Jahren das Bedürfnis nach einfachen guten Pumpen immer steigerte, wollte auch ich meine alte Beobachtung technisch verwerten, wurde aber durch meine Einberufung zum Heeresdienst im Jahre 1915 daran gehindert, so daß ich erst jetzt nach meiner Ende Januar d. J. erfolgten Entlassung dazu kam, eine solche Pumpe zu konstruieren und zum Patent anzumelden, ohne von den inzwischen hergestellten, nach dem erwähnten Prinzip arbeitenden Pumpen Kenntnis erlangt zu haben. Somit muß ich als technischer Konstrukteur zwar wohl zurücktreten, glaube aber, auf die wissenschaftliche Priorität bezüglich des Mitreißens der Gase durch strömenden Quecksilberdampf vollen Anspruch zu haben.

Chem. Laborat. der Univ. Tübingen.

¹⁾ Max Volmer, B. 52, 804 [1919].

²⁾ A. Magnus, Inaugural-Dissert., München: Über die durch elektrische Entladungen hervorgerufene Gasabsorption in Geißlerischen Röhren, S 14—18. Gedruckt bei J. A. Barth, Leipzig 1905.