

104. K. A. Hofmann: Die elektromotorische Wirksamkeit von Kohlenoxyd. (III. Mitteilung.)

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

(Eingegangen am 7. April 1920.)

Das Kohlenoxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich nur von wenigen Oxydationsmitteln¹⁾ angegriffen, erlangt aber, wie ich früher²⁾ zeigte, in Gegenwart von metallischem Kupfer und alkalischen Laugen eine besondere Wirksamkeit, die es befähigt, hydratisches Kupferoxyd mit erheblicher Geschwindigkeit nach der Gleichung:



zu reduzieren. Dabei wird das metallische Kupfer auf ein hohes Reduktionspotential³⁾ gebracht, so daß bei Gegenüberschaltung eines Sauerstoffpols sehr beträchtliche Spannungsdifferenzen auftreten und unter besonderen Bedingungen auch erhebliche Ströme entnommen werden können, während sich das Kohlenoxyd elektromotorisch betätigt.

So gibt das Element:

1) $\text{CO} \mid \text{Cu}$, Kalilauge 15 %, $\text{HgO} \mid \text{Hg}$ bei 17—18° maximal 0.96 Volt, während

$\text{H}_2 \mid \text{Pt}$, Kalilauge 15 %, $\text{HgO} \mid \text{Hg}$ nur 0.93 Volt

erreicht; ferner ist

2) $\text{CO} \mid \text{Cu}$, Kalilauge 15 %, $\text{Pt} \mid \text{Luft}$ maximal 1.17 Volt und

$\text{H}_2 \mid \text{Pt}$, » » » » 1.14 » ,

sowie

3) $\text{CO} \mid \text{Cu}$, Kalilauge 15 %, $\text{CuO} \mid \text{Luft}$ 1.04 Volt und

$\text{H}_2 \mid \text{Pt}$, » » » » 0.96 »

Das Kohlenoxyd entwickelt demnach am Kupfer ein beträchtlich höheres Potential als Wasserstoff am Platin, doch wird die aus dem Vorgang:



theoretisch⁴⁾ folgende Spannung von 1.68 Volt bei 20° nicht erreicht, woraus zu schließen ist, daß irreversible Vorgänge in der Kette stattfinden, welche die Arbeitsfähigkeit der Verbrennung des Kohlenoxydes nicht in voller Höhe verwerten lassen.

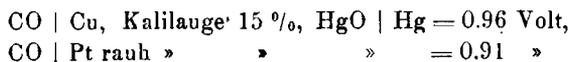
Daß der volle Wert, wie er der freien Energie der Kohlenoxyd-Verbrennung entspräche, nicht erreicht wird, folgt auch daraus, daß

¹⁾ K. A. Hofmann, B. 49, 1660 [1916]. ²⁾ loc. cit. 51, 1334 [1918].

³⁾ loc. cit. 51, 1526 [1918] und 52, 1185 [1919].

⁴⁾ F. Auerbach, Z. El. Ch. 25, 82 [1919].

die jeweils erzielte Höchstspannung vom Metall der Elektrode abhängt. Die meisten Metalle sind gleichgültig gegen eine Kohlenoxyd-Beladung, aber Platin und Kupfer werden annähernd so hoch aufgeladen, wie es das reversible CO-Potential fordert; doch gibt das Kupfer stets höhere Werte als das Platin, z. B. ¹⁾)

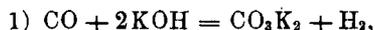


Über das Verhalten von Nickel und Eisen gegen Kohlenoxyd unter analogen Bedingungen, sowie über praktisch brauchbare Formen des Kohlenoxyd-Elementes kann erst später berichtet werden. In dieser Mitteilung soll nur der Reaktionsmechanismus, durch den sich das Kohlenoxyd elektromotorisch betätigt, aufgeklärt werden.

Entscheidend hierfür war zunächst die Beobachtung, daß ohne Stromentnahme das Kohlenoxyd in den Zellen²⁾) durch den alkalisch befeuchteten Kupferkontakt allmählich in Wasserstoff umgesetzt wird.

Bei Zimmertemperatur zeigt sich nach Füllung mit reinem, aus Ameisensäure und Schwefelsäure entwickeltem Kohlenoxyd im Laufe von 4–6 Wochen neben unverändertem Kohlenoxyd ein Gehalt von 30–40% Wasserstoff. Die zahlreichen Analysen, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden soll, wurden nach der von K. A. Hofmann³⁾), H. Schibstedt und G. Schmitt angegebenen Methode ausgeführt. Zwar ist es nach der Spannungsreihe nahezu ausgeschlossen, daß dieser Wasserstoff einer Wirkung von Kupfer auf die Lauge entstammt; doch wurde in besonderen Versuchen bewiesen, daß galvanisch verkupfertes Kupfernetz sowie solches in Gegenwart von etwas Platin aus 15-proz Natron- oder Kalilauge im zugeschlossenen Rohr bei 50–70° auch im Laufe mehrerer Wochen keinen Wasserstoff entwickelt.

Im offenen, nicht stromliefernden Element enthält die Lauge schließlich außer Carbonat nur sehr wenig Formiat und kaum Spuren von Oxalat. Es verläuft demnach diese Wasserstoff-Entwicklung wesentlich nach der Gleichung:



wobei die Zwischenstufen zunächst unberücksichtigt bleiben (siehe weiter unten). Im geschlossenen, stromliefernden Element wird

¹⁾) cf. ausführlicher B. 52, 1185 [1919].

²⁾) siehe die Zeichnungen loc. cit. 51 [1918], 1528 und 52, 1189 [1919].

³⁾) loc. cit. 49, 1650 [1916].

der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Gegenelektrode zu Wasser oxydiert, so daß hierfür die summarische Gleichung gilt:



In der Tat wurden Kohlenoxyd und Sauerstoff schließlich im Verhältnis von $2\text{CO} : 1\text{O}_2$ verbraucht, wenn diese Gase durch Kalilauge getrennt in einem U-Rohr an galvanisch verkupferten Kupfernetz einander gegenübergestellt werden und die beiden Kupfernetze durch einen äußeren Schließungsdraht miteinander verbunden sind. Natürlich findet diese Proportionalität erst statt, nachdem die Sauerstoff-Kupfer-Elektrode sich mit hydratischem (schwarzem) Kupferoxyd bedeckt hat.

Auch bei räumlicher Vereinigung beider Elektroden, nämlich in einer mit oxydierten Kupfernetzrollen und Lauge gefüllten Hempel¹⁾-Pipette, wird das Kohlenoxyd vom Sauerstoff glatt zu Carbonat oxydiert.

Wenn nun nach 1) im ruhenden Element Wasserstoff entwickelt wird, so ist doch damit die Spannung und im geschlossenen Element die Stromerzeugung noch nicht ohne weiteres erklärt; denn eine teilweise mit Wasserstoff bedeckte, in Lauge tauchende Kupferelektrode zeigt einem Sauerstoffpol gegenüber nur die dem Kupfer allein zukommende Spannung.

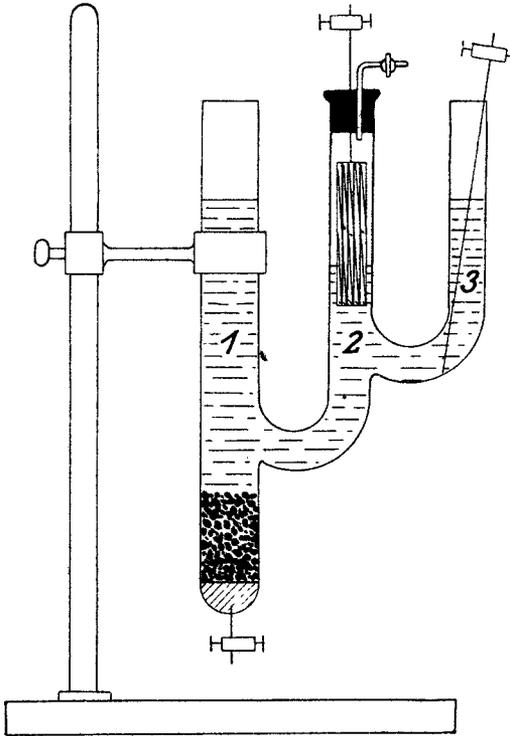
So wurde gefunden für Cu, Kalilauge 15%, $\text{HgO} | \text{Hg} = 0.455$ Volt bei 20° , desgl. nach Beladung des Cu mit reinem Wasserstoff während 3 Tagen; für Cu, Kalilauge 15%, Braunsteinpol = 0.71 Volt bei 24° , desgl. nach Beladung des Cu mit reinem Wasserstoff während 6 Tagen. Auch in allen übrigen, von mir untersuchten Elementen, die reines Kupfer als negativen Pol enthielten, brachte die Zufuhr von Wasserstoff keine Spannungsänderung hervor.

Das Kupfer kann demnach gasförmigen, molekularen Wasserstoff nicht zur elektromotorischen Wirksamkeit bringen. Wohl aber läßt sich Kupfer durch nascenten Wasserstoff sehr wirksam beladen, am einfachsten durch kathodische Polarisierung.

Schließt man in dem beistehend abgebildeten Apparat 1 mit 2 über die Meßvorrichtung, so ergibt das galvanisch frisch verkupferte Kupfernetz in 2 gegen das Quecksilberoxyd in 1 bei 15-proz. Natronlauge als Elektrolyt 0.455 Volt bei 20° , desgl. bei Beladung von 2 mit reinem Wasserstoff. Schließt man aber das Kupfernetz in 2 über einen Blei-Akkumulator mit einem starken Platindraht in 3, so daß 2 Kathode wird, so steigt die Spannung zwischen 2 und 1 bis etwa

¹⁾ cf. loc. cit. 51, 1334 [1918].

1.13 Volt, bei zwei hintereinander geschalteten Akkumulatoren bis etwa 1.88 Volt bei 23°.



Befindet sich in 2 statt des Kupfernetzes eine plattinierte Platinelektrode, so kommt die Spannung zwischen 2 und 1 trotz der Polarisation durch die Akkumulatoren nicht wesentlich über 0.97 Volt hinaus. Am Kupfer tritt also die Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff erst bei bedeutend höherer Spannung auf als am rauhen Platin: das Kupfer zeigt die Erscheinung der kathodischen Überspannung¹⁾ in hohem Maße.

Nimmt man die Akkumulatoren fort, so zeigt Wasserstoff | Platin in 2 gegen das Quecksilberoxyd in 1 alsbald die Spannung 0.93 Volt, wie sie auch ohne Polarisation durch einfache Beladung des plattinierten Platinnetzes mit gasförmigem Wasserstoff sich schnellstens einstellt; dagegen sinkt die Spannung von galvanisch mit Wasserstoff beladenem Kupfer in 2 gegen die HgO-Elektrode nach Wegnahme

¹⁾ siehe hierzu Förster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, 2. Aufl., S. 267.

der Akkumulatoren zwar sofort auf 1.08 Volt, nimmt aber trotz der Stromentnahme durch die Meßvorrichtung¹⁾ (70000 Ohm) nur sehr langsam weiterhin ab (sie beträgt etwa 0.93 Volt nach 3 Stunden, 0.75 Volt nach 20 Stunden), um endlich wieder bei dem Potential von reinem Kupfer = 0.455 Volt konstant zu werden, ohne daß der in 2 angesammelte Wasserstoff sich betätigt.

Diese anhaltende Überspannung der Kupferelektrode und ihre im Vergleich mit reinem Kupfer erhöhte elektromotorische Wirksamkeit könnte allerdings auch auf die Bildung einer Kupfer-Natrium-Legierung zurückgeführt und somit die Annahme vermieden werden, daß der galvanisch nascente Wasserstoff am oder im Kupfer tätig bleibt; es zeigte sich aber, daß auch der aus rein chemischer Reaktion frei werdende Wasserstoff in gleicher Weise das Potential einer Kupferelektrode bestimmt.

Zu diesem Versuch wurde die galvanisch verkupferte Kupferelektrode in einer Glasglocke²⁾ mit oberem Hahn untergebracht, die Glocke in 15-proz. Kalilauge gestellt und durch Ansaugen das Kupfer ganz mit dieser Flüssigkeit bedeckt. Dann wurde eine Braunstein-(Beutel)-Elektrode in die Lauge getaucht und mit dem Kupfernetz über die Meßvorrichtung geschaltet.

Die Spannung von $\text{Cu} \mid \text{KOH } 15\% \mid \text{Braunstein}$ erreichte 0.71 Volt bei 24°, sank aber im Lauf einiger Tage infolge fortschreitender Oxydbildung auf dem Kupfer bis etwa 0.61 Volt. Zugabe alkalischer Formiatlösung zur Kupferelektrode änderte das Potential nicht merklich. Als aber eine Lösung von 5 ccm 30-proz. Formalin in 15 ccm 15-proz. Kalilauge durch den Hahn in die Glocke gebracht wurde, entwickelte sich an der Kupferelektrode lebhaft und anhaltend Wasserstoff³⁾, wobei die Spannung dieses Elementes bis auf 1.13 Volt bei 23° stieg und Stunden lang auf dieser Höhe blieb. Man kann auch diesem System erhebliche Ströme entnehmen, wie später gezeigt werden soll.

Da hier der am Kupfer elektromotorisch betätigte Wasserstoff aus einer chemischen Reaktion stammt:



ist anzunehmen, daß nascenter Wasserstoff in alkalischem Medium einen Kupferpol nachhaltig kathodisch aufladen⁴⁾ kann

¹⁾ Näheres siehe B. 51, 1528 [1918].

²⁾ Versuchsanordnung cf. B. 51, 1528 [1918].

³⁾ Nach O. Löw, B. 20, 145 [1887] gibt Formaldehyd in konzentrierter Natronlauge auf Zusatz von etwas Kupferoxydul unter heftiger Wasserstoffentwicklung Formiat.

⁴⁾ In saurer Lösung wird bekanntlich das Kupfer mit nascentem Wasserstoff beladen bei der Reduktion von schwefelsaurer Cuprilösung durch unterphosphorige Säure.

In unserem Kohlenoxyd-Element ist das Auftreten von freiem Wasserstoff, aus der Reaktion $\text{CO} + 2\text{KOH} = \text{CO}_2\text{K}_2 + \text{H}_2$ stammend, erwiesen, und da dieser Vorgang sich erst in Gegenwart von Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur (müder deutlich am Platin) einstellt, kann es nach dem Vorausgehenden als erwiesen gelten, daß die elektromotorische Betätigung des Kohlenoxydes auf der Beladung des Metalls mit nascentem, d. h. atomistischem Wasserstoff beruht. Daß bei etwa 350° in geschmolzenem Ätznatron Kohle, Kohlenoxyd, Formiat und Oxalat in Carbonat übergehen und der dabei entstehende Wasserstoff an aktivem Eisen oder Kohle elektromotorisch wirksam wird, haben F. Haber und L. Bruner¹⁾ bei ihrer Untersuchung des Brennstoff-Elementes von Jacques gezeigt. In unserem Element vollzieht sich ein ähnlicher Vorgang schon bei Zimmertemperatur mit meßbarer Geschwindigkeit, weil das Kupfer in außergewöhnlichem Maße die Fähigkeit hat, die Reaktion $\text{CO} + 2\text{KOH} = \text{CO}_2\text{K}_2 + \text{H}_2$ zu katalysieren und den entstehenden Wasserstoff elektromotorisch wirksam zu machen. Als rein chemische Betätigung hierfür mag aus den später ausführlich zu beschreibenden, gemeinsam mit Hrn. R. Engelhardt durchgeführten Versuchen entnommen werden die Reduktion von Nitro-benzol in alkalischer Flüssigkeit durch Kohlenoxyd an Kupferkontakten, wobei schließlich reichlich Anilin auftritt. Auch Pikrinsäure wird in alkalischer Lösung durch Kohlenoxyd am Kupfer so schnell reduziert, daß man hierauf eine Methode zur Kohlenoxyd-Absorption gründen kann.

Daß die Gleichung $\text{CO} + 2\text{KOH} = \text{CO}_2\text{K}_2 + \text{H}_2$ den primären Reaktionsverlauf wiedergeben sollte, ist von vornherein nicht wahrscheinlich, und so entsteht die Frage, wie zuerst die Lauge auf das Kohlenoxyd einwirkt. Man wird sich hier zunächst an die Bildung von Formiat aus CO und Lauge erinnern; aber dieser Vorgang wird erst von 160° ab praktisch wirksam und verläuft, wie besondere Versuche ergaben, bei 20° und auch bei 70° zu langsam, um hier in Betracht zu kommen. Zudem sind, wie oben gezeigt wurde, alkalische Formiatlösungen im Unterschied von alkalischen Formaldehydlösungen an einer Kupferelektrode so gut wie wirkungslos, und hydratisches schwarzes Kupferoxyd wird durch alkalische Formiatlösungen bei 20° nicht merklich angegriffen, weshalb die mit der elektromotorischen Betätigung von Kohlenoxyd ursächlich verbundene Reduktion von Kupferoxyd²⁾ durch Kohlenoxyd in Gegenwart von Alkalien durch Formiatbildung nicht erklärt werden kann.

¹⁾ Z. El. Ch. 10, 697 [1904].

²⁾ B. 51, 1834 [1918].

Dagegen befriedigt die schon früher¹⁾ gemachte Annahme, daß Kohlenoxyd durch Betätigung seiner Nebenvalenzen am Kupfer fähig wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur Alkali zu binden und so in das für sich nur in sehr geringen Konzentrationen existierende isoameisensäure Salz überzugehen nach: $\text{Cu} \dots \text{C}(\text{OH})(\text{OK})$.

Aus diesem entsteht durch weitere Anlagerung von Alkalihydroxyd das Carbonat, während der Wasserstoff in atomistischer Form an das Kupfer geht: $\text{Cu} \leftarrow 2\text{H} \rightarrow \text{CO}_3\text{K}_2$.

Diese Auffassung wird besonders gestützt durch den Nachweis²⁾, daß die wirksame Kombination nicht aus Kupfer, Kohlenoxyd und Wasser, auch nicht aus Kohlenoxyd und Alkalilauge allein aufgebaut werden kann, sondern daß die drei Faktoren Cu, CO und Alkalihydroxyd zusammen wirken müssen.

Denn es wird 1. hydratisches Cuproxid, mit Alkalilauge befeuchtet, von Kohlenoxyd mit meßbarer Geschwindigkeit erst reduziert, wenn etwas metallisches Kupfer zugegen ist;

2. sind Kohlenoxyd und Alkalilauge wohl am Kupfer, in niederem Grade auch am Platin, nicht aber an beliebigen anderen Elektroden, in bemerkenswerter Weise elektromotorisch wirksam; es genügt auch nicht, die Lauge vorher mit dem Kohlenoxyd zu sättigen und sie dann der Kupferelektrode zuzuführen, um sofort die elektromotorische Kraft zu entfalten. Diese stellt sich erst nach etwa 30 Minuten in beträchtlichem Maße ein, wenn das Kohlenoxyd über der alkalibenenetzten Kupferelektrode steht. Kohlenoxyd wird von der Lauge am Kupfer auch ohne Stromschluß 2,5-mal so schnell aufgenommen, wie von derselben Lauge ohne Kupfer.

3. Ohne Alkali, d. h. ohne freie OH'-Ionen, wird das Kohlenoxyd am Kupfer nicht nennenswert aktiviert. Die elektromotorische Kraft sinkt bei Ersatz des Alkalihydroxydes durch Alkalicarbonat bezw. -bicarbonat entsprechend der Abnahme der OH'-Konzentration. Kupfer ohne Alkali adsorbiert Kohlenoxyd nur sehr wenig, wie auch bei der Reduktion von pulverigem Kupferoxyd durch CO (Temperatur gegen 250°) und beim Abkühlen des fein verteilten Kupfers in der CO-Atmosphäre nur Spuren von CO okkludiert werden und CO nicht durch Kupfer hindurch diffundiert³⁾.

4. Kupfer(1)-Oxyd, d. h. Cuproxid, spielt bei dem Vorgang keine Rolle, denn Kupferoxyd-Hydrat wird in Gegenwart von

¹⁾ loc. cit. 51, 1537 [1918].

²⁾ Die folgenden Tatsachen sind gemeinsam mit Hrn. Bruno Wurthmann ausgearbeitet worden und finden sich ausführlich in seiner an der Universität Frankfurt eingereichten Dissertation.

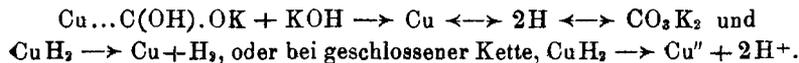
³⁾ cf. Sieverts, Z. El. Ch. 16, 707 [1910].

Alkalilauge bis zu blankem Metall reduziert, und schon die geringsten Spuren von Sauerstoff vermindern die elektromotorische Kraft des Systems Cu-CO-Alkali sehr bedeutend, aber nur vorübergehend, weil nach wenigen Minuten das Oxydul wieder zum Metall reduziert wird. Die wirksame Kombination Cu-CO-Alkali sitzt an der Elektrode fest und wird durch Aufsteigen der Lauge oder Sinken derselben, wobei die Benetzung des Kontaktes wechselt, nicht abgespült. Ihre besondere Bedeutung im Sinne der Formel $\text{Cu} \dots \text{C}(\text{OH})(\text{OK})$ ergibt sich aus folgender Überlegung:

Im Kohlenoxyd ist das Sauerstoffatom von der Affinität des Kohlenstoffatoms so vollkommen gebunden, daß bei gewöhnlicher Temperatur die jedenfalls umkehrbare Aufrichtung seiner Valenzen zur Bildung von isoameisensaurem Salz, $\text{C}(\text{OH}).\text{OK}$, nur in minimalem Grade stattfindet. Das C-Atom aber kann seinen Affinitätsüberschuß nach außen wirken lassen, wie dies, abgesehen von den zahlreichen bekannten An- oder Einlagerungsverbindungen des Kohlenoxyds, besonders deutlich die Bildung von Acetatquecksilber-ameisensäureester¹⁾, $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{O}.\text{Hg}.\text{CO}_2\text{R}$, aus Kohlenoxyd und alkoholischem Quecksilberacetat zeigt.

Wird nun durch Kupfer ein Teil der Affinität des Kohlenstoffs beansprucht, so kann das Sauerstoffatom entsprechend wirksamer nach außen sich betätigen. Die so gebildete Carbonylgruppe $\text{Cu} \dots \text{C}:\text{O}$ lagert Alkalihydroxyd an zu $\text{Cu} \dots \text{C}(\text{OH}).\text{OK}$, wie ja nach W. M. Dehn und R. E. Merling²⁾ die Carbonylgruppe in jeglicher Bindungsform durch primäre Anlagerung der reagierenden Stoffe an das Sauerstoffatom wirksam wird. Z. B. verläuft die Einwirkung von Alkali nach den genannten Forschern stets zunächst in dem auch vorhin angenommenen Sinn: $\text{R}_2\text{CO} \rightarrow \text{R}_2\text{C}(\text{OH}).\text{OK}$.

Zusammenfassend gilt für die Betätigung des Kohlenoxyds am alkalibefeuchteten Kupfer das Schema:



¹⁾ W. Schoeller und W. Schrauth, B. 46, 2864 [1913]

²⁾ C. 1918, II 188.