

**90. K. A. Hofmann und Helge Schibsted:
Verhalten und Nachweis kleinster Mengen von Kohlenoxyd
in der Chlorat-Pipette.**

[Mitteilung aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Berlin.]

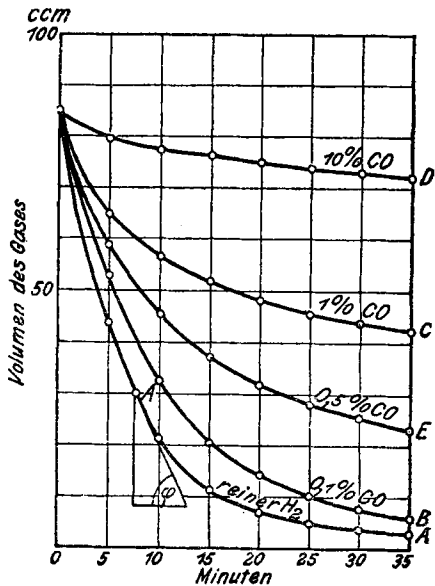
(Eingegangen am 5. März 1918.)

Es wurde schon früher¹⁾ gezeigt, daß die Geschwindigkeit, mit welcher der Wasserstoff von einer durch Osmiumtetroxyd aktivierten Chloratlösung an platinieren Tonröhren in Gegenwart geringer Mengen Palladium oxydiert wird, sehr stark zurückgeht, wenn das Gas auch nur Bruchteile von Prozenten Kohlenoxyd enthält.

Hierauf läßt sich, wie gleichfalls früher²⁾ schon angedeutet worden ist, ein außerordentlich empfindlicher Nachweis von Kohlenoxyd im Wasserstoff und anderen indifferenten Gasen, wie z. B. Stickstoff, gründen, indem man an einer bestimmten Chlorat-Pipette den Einfluß bekannter Mengen Kohlenoxyd mißt und mit der so erhaltenen empirischen Skala die mit Gasen von unbekanntem Kohlenoxydgehalt erzielten Ergebnisse vergleicht.

Hierfür, wie überhaupt zum Verständnis der vorliegenden Kontaktvergiftung durch Kohlenoxyd ist es erforderlich, die Versuchsdaten in anderer Weise als bisher auszudrücken. Dies ist im Folgenden auf Grund neuer, erweiternder und ergänzender Bestimmungen geschehen.

Betrachtet man die zu bestimmten Zeiten noch vorhandenen Volumina Wasserstoff an Hand der beigefügten Tafel I, so kann man zwar die jeweilige Geschwindigkeit aus der trigonometrischen Tangente des Winkels φ ableiten; aber man erhält doch kein richtiges Bild, aus dem man das Maß der Beeinflus-



Tafel I.

¹⁾ B. 49, 1650, 1663 [1916].

²⁾ l. c. 1665.

sung des Oxydationsvorgangs durch das Kohlenoxyd ohne weiteres erkennt.

Denn die beobachtete Geschwindigkeit G_b , d. h. die Volumabnahme in einer Minute, hängt nicht nur von der allein charakteristischen Wirksamkeit des Kontaktes, sondern auch von seiner Oberfläche ab; sie ist proportional der Oberfläche F , multipliziert mit der relativen Geschwindigkeit G_r ; d. h.:

$$G_b = F \cdot G_r.$$

Die Oberfläche des Kontaktes nimmt in dem Maße ab, als das Gasvolumen durch die Oxydation des Wasserstoffs verkleinert wird, indem die Chloratlösung in der Hempelschen Absorptions-Pipette¹⁾ nachsteigt. Die in dieser parallel der Glaswand aufgestellten zylindrischen, platinieren Tonröhren werden dadurch mehr und mehr von der Flüssigkeit bedeckt und ihre nur gegenüber dem Gasraum wirksame Oberfläche verringert.

Wenn, wie dies hier besonders vorgesehen wurde, das den Wasserstoff für die in den porösen Tonröhren angesaugte Chloratlösung aktivierende Palladium-Platin nur an den Röhren und nicht auch an der oberen Kuppe der Pipette angebracht ist, muß wegen der zylindrischen Form der Anordnung die Oberfläche des Kontaktes proportional dem jeweils noch vorhandenen Gasvolumen sein:

$$F = k \cdot V.$$

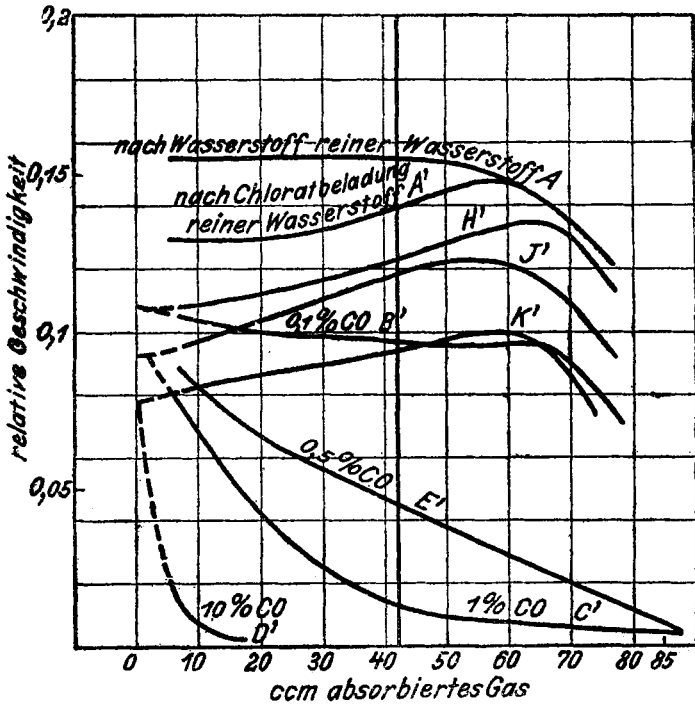
Hieraus folgt dann weiter $G_r = \frac{G_b}{k \cdot V}$, d. h. man erhält die für die Wirksamkeit des Kontaktes charakteristische relative Geschwindigkeit bzw. einen ihr proportionalen, stets vergleichbaren Wert, wenn man die beobachtete Geschwindigkeit durch das noch vorhandene Gasvolumen dividiert.

Trägt man diese relative Geschwindigkeit G_r als Ordinaten und die Anzahl der absorbierten ccm Gas als Abszissen auf, so erhält man das Bild der Tafel II für 85 ccm anfängliches Gasvolumen.

Man sieht zunächst an A, daß reiner Wasserstoff nach vorausgegangener Behandlung der Pipette mit Wasserstoff bis über die Hälfte des Gasvolumens hinaus mit gleichbleibender Geschwindigkeit oxydiert wird, d. h. der Kontakt bleibt während seiner Betätigung unverändert wirksam. Gegen das Ende zu sinkt die Geschwindigkeit schnell, weil dann der oberste Raum der Pipette, in den die Kontaktrohre nicht mehr hereinreichen, stärker zur Geltung kommt und somit die vorausgesetzte Proportionalität zwischen Gasvolumen und Kontaktfläche ihre

¹⁾ l. c. 1651.

Giltigkeit verliert. Dieser endliche Abstieg der Kurven hängt somit nur von der räumlichen Anordnung in der Pipette ab und ist deshalb für unsere Betrachtungen ohne Bedeutung.



Tafel II.

Bleibt vor der Bestimmung der Kontakt längere Zeit hindurch mit der aktivierten Chloratlösung bedeckt, so wird er oberflächlich oxydiert und dadurch gegen den gasförmigen Wasserstoff zunächst weniger wirksam. Demgemäß setzt die Kurve A' mit erheblich geringerer Geschwindigkeit ein als A, steigt aber in dem Maße an, als die bedeckenden Oxyde reduziert werden und damit die Metalle Palladium und Platin ihre erhöhte Wirksamkeit gegen den Wasserstoff entfalten können.

Enthält aber der Wasserstoff Kohlenoxyd, siehe B', E', C', D', so ist die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Oxydation nicht nur vom Anfang an bedeutend geringer, sondern sie fällt weiterhin stark und zwar um so schneller, je größer der Gehalt an Kohlenoxyd ist. Der Kontakt wird demnach vom Kohlenoxyd in steigendem

Maße vergiftet, indem die Menge des daran adsorbierten Kohlenoxydes zunimmt¹⁾.

Daß diese Zunahme der Vergiftung schon bei 0.1 % Kohlenoxyd sich bemerklich machen kann, zeigt, wie außerordentlich gering die anfangs adsorbierte und doch schon sehr deutlich wirksame Kohlenoxydmenge sein mag. Bei reichlich 250 qcm anfänglicher Oberfläche des Palladium-Platin-Kontaktes genügt die winzige Menge von 0.1 mg Kohlenoxyd nicht nur, um die Oxydationsgeschwindigkeit des Wasserstoffs auf $\frac{3}{4}$ zu reduzieren, sondern sie reicht auch noch aus, um die Vergiftung fernerhin zu steigern. Dabei ist zu bedenken, daß nach früheren Versuchen²⁾ die Chlorat-Pipette das Kohlenoxyd merklich oxydiert und damit seinen schädigenden Einfluß allmählich wieder beseitigt. Es müssen demnach die jeweils am Kontakt vorhandenen Kohlenoxydmengen noch unterhalb 0.1 mg liegen.

Diese Erholung des Kontaktes zeigen auf das deutlichste die Kurven H', I', K', die sich auf reinen Wasserstoff beziehen, der in die Pipette übergeführt wurde, unmittelbar nachdem diese mit 85 ccm Stickstoff von 0.1 bezw. 1.0 bezw. 10% Kohlenoxydgehalt 5 Minuten lang gefüllt worden war.

Aus den verminderten Anfangsgeschwindigkeiten sieht man zunächst, daß Kohlenoxyd am Kontakt zurückgeblieben ist; daß dieses aber verbraucht wird, zeigt die Zunahme der Geschwindigkeit, mit welcher der Wasserstoff oxydiert wird.

Man kann also die völlige Abwesenheit von Kohlenoxyd im Wasserstoffgas unter allen Umständen daran erkennen, daß die anfängliche Geschwindigkeit bis zum halben Volumengleichbleibt oder steigt und umgekehrt die Anwesenheit von Kohlenoxyd am Abnehmen der Geschwindigkeit nachweisen. Verlängert man die Kurven nach dem Nullpunkt der Abszisse hin, wie dies die gestrichelten Linien zeigen, so sieht man, daß für H' und B' bezw. für I' und C' bezw. für K' und D' die Geschwindigkeiten im ersten Moment gleich sind, d. h. die vorhergehende Beladung mit Kohlenoxyd-haltigem Stickstoff vergiftet den Kontakt ebenso stark, wie dies ein gleicher Kohlenoxydgehalt im Wasserstoff anfänglich zu tun vermag.

Es wird demnach das Kohlenoxyd aus einem Gemisch mit Stickstoff vom Kontakt ebenso stark adsorbiert, als aus einem Gemisch

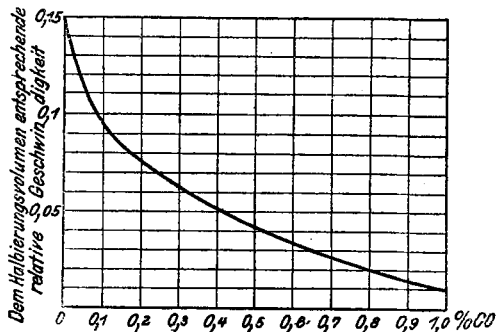
¹⁾ cf. Bredig, Ph. Ch. 37, 1 [1901].

²⁾ l. c. 1666. Innerhalb 30 Minuten wird von der aktivierten Chloratlösung das am Kontakt adsorbierte Kohlenoxyd vollständig oxydiert.

mit Wasserstoff. Dieser vermag trotz seiner spezifischen Affinität zu Palladium und Platin das Kohlenoxyd nicht zu verhindern, sich auf der Oberfläche abzulagern und er kann das Kohlenoxyd aus seiner Adsorptionsverbindung nicht verdrängen, obwohl er in ungleich viel höherer Konzentration im Gasraum vorhanden war.

Das Kohlenoxyd wird entsprechend seinem Partialdruck adsorbiert, wie dies die gleichen Abstände der Anfangspunkte von H'B', I'C' und K'D' mit der daraus folgenden gleichen Geschwindigkeitsabnahme bei je um das 10-fache steigender Kohlenoxyd-Konzentration erkennen lassen. Das Gleichgewicht: Kohlenoxyd am Kontakt \rightleftharpoons Kohlenoxyd im Gasraum muß sich ferner sehr schnell einstellen; denn sonst wäre es nicht möglich, daß die 5 Minuten währende Vorausbildung mit Kohlenoxyd-haltigem Stickstoff die gleiche Hemmung der Wasserstoff-Oxydation herbeiführt, wie sie sofort einsetzt, wenn der Wasserstoff mit dem entsprechenden Kohlenoxydgehalt zugeleitet wird.

Dem scheint die Tatsache zu widersprechen, daß bei Wasserstoff mit 0,1, 0,5, 1% Kohlenoxyd die Hemmung später noch stark zunimmt, was doch beweist, daß die am Kontakt adsorbierte Kohlenoxydmenge wächst. Die Erklärung dieser Zunahme folgt aber ohne weiteres daraus, daß der Wasserstoff am Kontakt ungefähr 70-mal schneller oxydiert wird, als das Kohlenoxyd. In der nächsten Nähe des Kontaktes muß deshalb die Konzentration des Wasserstoffs sinken und die des Kohlenoxydes steigen, so daß dieses entsprechend seinem zunehmenden Partialdruck gesteigert aufgenommen wird.



Tafel III.

Trägt man die Werte der relativen Geschwindigkeit, wie sie dem halben Verbrauch des anfänglichen Gasvolumens entsprechen und an der senkrechten Mittellinie aus Tafel II zu entnehmen sind, als Ordinaten und den zugehörigen prozentischen Kohlenoxydgehalt als Abszissen auf, so kommt die Kurve III zustande.

Hat man diese für eine bestimmte Pipette entworfen, so kann man aus der beobachteten Halbierungsgeschwindigkeit der Wasserstoff-Oxydation noch Bruchteile von Prozenten Kohlenoxyd im Wasserstoff bestimmen. Ist das zu untersuchende Gas im wesentlichen Stickstoff, so mischt man diesem das doppelte Volumen reinen Wasserstoff bei und verfährt entsprechend dem Vorausgehenden.

Auf diese Weise wurde z. B. festgestellt, daß 100 ccm eines Gemisches aus 90% Wasserstoff und 10% Kohlenoxyd von einer frisch bereiteten salzsauren Kupferchlorürlösung in der Hempelschen Pipette günstigenfalls bis zu einem Gehalt von 0.1% Kohlenoxyd gebracht werden können, während bei schon einmal gebrauchter Absorptionsfähigkeit mindestens 0.2% Kohlenoxyd im Wasserstoff verbleiben.

Weit vollkommener entfernt die von K. A. Hofmann und G. Schmitt¹⁾ eingeführte Quecksilberchromat-Pipette das Kohlenoxyd. Läßt man in dieser obiges Gemisch verweilen, so beträgt der zurückbleibende Kohlenoxydgehalt nach 10 Minuten noch über 1%, nach 20 Minuten 1.02%, nach 30 Minuten 0.24%, nach 40 Minuten 0.08%, nach 120 Minuten 0.02%.

Für die nachfolgende Bestimmung von Wasserstoff in der Chlorat-Pipette genügt demnach eine Behandlungsdauer von 40 Minuten in der Chromat-Pipette, um danach den Wasserstoff genau und schnell bestimmen zu können. Eine große Anzahl von Analysen, die im hiesigen Laboratorium für Feuerungstechnik ausgeführt worden sind, haben die Brauchbarkeit des vorstehenden Verfahrens erwiesen.

91. Fritz von Konek und Oskar Schleifer: Über neue selenhaltige Derivate des Antipyrins²⁾.

[Aus dem III. Chemischen Institut der Universität Budapest.]

(Eingegangen am 22. Februar 1918.)

Bei der Durchsicht der Patentrubrik eines der letzten Hefte des Chemischen Zentralblattes³⁾ fiel das Augenmerk des einen von uns gelegentlich auch auf das D. R.-P. Nr. 299510 vom 10. Jan. 1915 (28. Juli 1917) der Höchster Farbwerke, betreffend die Darstellung

¹⁾ B. 49, 1661 [1916].

²⁾ Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften, Budapest. Vergleiche auch Ch. Z. 1913, 1036, 1168. Verhandlungen der 85. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Wien 1913, Abt. Chemie und Elektrochemie und die gleichnamige Inaug.-Dissertat. von O. Schleifer, Budapest 1914.

³⁾ C. 1917, II, 509.