

179. K. A. Hofmann und Helge Schibsted: Die Hemmung der Wasserstoff-Oxydation in der Chlorat-Pipette durch Kohlenoxyd, ein Beitrag zur Kenntnis der Kontaktgifte.

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

(Eingegangen am 22. Juni 1916.)

In der vorausgehenden Mitteilung ist hervorgehoben worden, daß die Geschwindigkeit, mit der Wasserstoff in der Chloratpipette oxydiert wird, in Gegenwart von Kohlenoxyd außerordentlich herabsinkt, weshalb man vor der Wasserstoffbestimmung das Kohlenoxyd sorgfältiger als bisher meist üblich war, entfernen muß. Diese auch im Interesse der genauen Methanbestimmung unerläßliche Forderung wird am besten erfüllt durch Einführen des aus der Kupferchlorürpipette kommenden Gases in eine Quecksilberchromatpipette, durch die auch die letzten Spuren Kohlenoxyd unter Oxydation zu Kohlendioxyd beseitigt werden.

Wenn somit der störende Einfluß des Kohlenoxyds auf die Wasserstoffbestimmung beseitigt ist und für die vollständige Analyse von Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gasen nicht mehr in Betracht kommt, so bietet doch die in Rede stehende Erscheinung an sich Interesse, weil sie in das Gebiet der für die neuere Wissenschaft und Technik hochwichtigen Katalyse gehört und ein charakteristisches Beispiel von Kontaktvergiftung gibt, deren Bedeutung zuerst von Bredig¹⁾ nachdrücklich betont wurde.

Wir haben deshalb die antikatalytische Wirkung des Kohlenoxyds auf die Chloratpipette näher untersucht und berichten im Folgenden über unsere Ergebnisse.

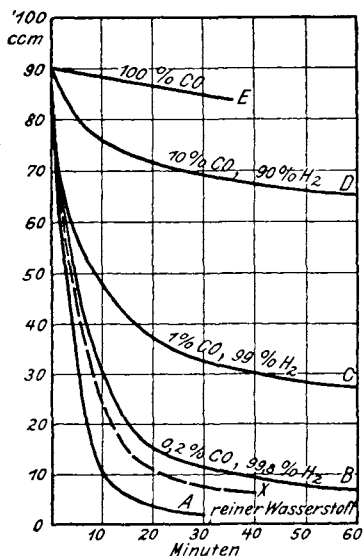
Um die wenig übersichtliche, bloß zahlenmäßige Wiedergabe der Messungen zu vermeiden, wurde die graphische Darstellungsweise angewendet, bei der die Geschwindigkeit der Reaktion sich ohne weiteres nach der Größe des Winkels beurteilen läßt, den die Kurve im gegebenen Zeitpunkt mit der Abszissenachse bildet. Die Messungen wurden von 5 zu 5 Minuten vorgenommen, indem das Gas aus der Pipette in die Meßbürette zurückgesaugt wurde.

Zeichnung I läßt den hemmenden Einfluß des Kohlenoxyds auf die Oxydation des Wasserstoffs in der Chloratpipette auf das deutlichste erkennen.

¹⁾ Bredig, Anorganische Fermente (Leipzig 1900) und Ph. Ch. **37**, 1 [1901].

Die Ordinaten bedeuten die jeweils noch vorhandenen ccm des Gases, die Abszissen die seit Beginn der Reaktion in der Chloratpipette verstrichene Anzahl der Minuten.

Man sieht an *E* zunächst, daß reines Kohlenoxyd in der Chloratpipette wenn auch langsam, so doch dauernd oxydiert wird und daß eine vollständige Lähmung der Katalyse nicht eintritt. Ergänzend ist beizufügen, daß über den Bereich der obigen Kurven hinaus auch nach mehr als 48 Stunden das Kohlenoxyd weiter oxydiert wird. Die Geschwindigkeit der Oxydation hängt wesentlich davon ab, ob wie bei *E* das Gas von 5 zu 5 Minuten in die Meßbürette zurückgesaugt und dabei der Platin-Palladiumkontakt immer wieder mit der aktivierten Chloratlösung überspült wurde, oder ob das Gas längere Zeit hindurch, nämlich 10 Stunden lang, ruhig über dem Kontakt stand. Im ersteren Fall beträgt, wie aus *E* ersichtlich, die Geschwindigkeit 2 ccm in 10 Minuten, im letzteren nur 0.14 ccm in 10 Minuten.



Tafel I.

Obwohl demnach das reine Kohlenoxyd selbst in der Chloratpipette anhaltend oxydiert wird, genügt doch, wie die Zeichnung lehrt, ein Gehalt von nur 0.2 % CO im Wasserstoff, um dessen Oxydation dauernd (wie besondere Versuche ergaben, auch nach $\frac{1}{2}$ Stunden noch merklich) zu hemmen.

Nach der Kurve *E* für reines Kohlenoxyd mußte binnen 30 Minuten schon viel mehr Kohlenoxyd oxydiert sein, als die Gase der Kurven *C* und *B* anfangs überhaupt enthielten. Trotzdem zeigen *C* und *B* noch nach viel längerer Zeit die auffallende Hemmung der Oxydationsgeschwindigkeit des Wasserstoffs. Es bleibt also das Kohlenoxyd in Gegenwart des Wasserstoffs viel länger erhalten, als es für sich allein am Kontakt beständig ist.

Der Grund hierfür liegt in der Verminderung der Konzentration des Kohlenoxyds im Gasraum durch den Wasserstoff, so daß die vom wirksamen und die Oxydation vermittelnden Platin-Palladiumkontakt jeweils adsorbierte Kohlenoxydmenge um so kleiner ist, je geringer die Konzentration des Kohlenoxyds im Gasraum ist. Oxydiert und

damit ausgeschaltet wird nur das jeweils am Platin-Palladiumkontakt adsorbierte Kohlenoxyd. Das Gleiche gilt natürlich auch für den Wasserstoff.

Da somit nur ein Bruchteil des im Gasraum vorhandenen Kohlenoxyds am Platin-Palladiumkontakt adsorbiert ist und doch die hemmende Wirkung des Kohlenoxyds schon bei 0.2 % im Gasraum sehr merklich ist, siehe Kurve *B*, so ergibt sich daraus, daß ganz außerordentlich kleine Mengen Kohlenoxyd am Kontakt adsorbiert, dessen die Oxydation des Wasserstoffs vermittelnde Wirkung beeinträchtigen.

Man besitzt demnach in der Chlorat-Pipette ein Mittel, das mit außerordentlicher Schärfe kleinste Mengen Kohlenoxyd erkennen und wie die Kurve *X* zeigen soll, auch bestimmen läßt.

Die gestrichelte Kurve *X* gibt nämlich den Verlauf der Absorption von anfänglich reinem Wasserstoff, der aber vor der Einführung in die Chloratpipette 30 Minuten lang über einer schon mehrfach zur Absorption von Kohlenoxyd gebrauchten salzsauren Kupferchlorürlösung gestanden hatte.

Durch Vergleich von *X* mit *A* und *B* findet man, daß der Wasserstoff aus der Kupferchlorürlösung Kohlenoxyd aufgenommen hat und zwar etwas mehr als 0.1 %.

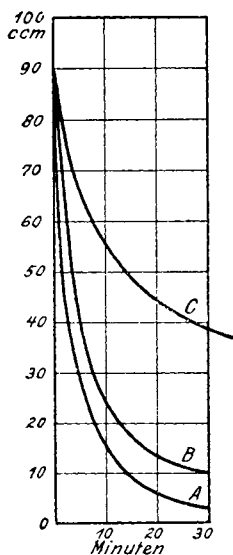
Wenn aber das Kohlenoxyd aus dem Kupferchlorür heraus in den Wasserstoff übertritt, so ergibt sich daraus, daß Kupferchlorür nur ein näherungsweise brauchbares Absorptionsmittel für Kohlenoxyd ist.

Besonders deutlich ergibt sich dies aus dem Folgenden:

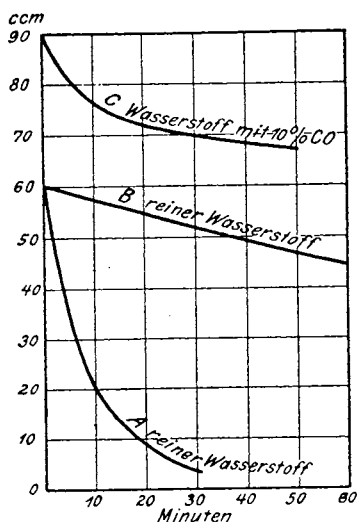
Die Zeichnung II gibt in der Kurve *A* die Aufnahme von reinem Wasserstoff in einer Chloratpipette wieder. Die Kurve *B* wurde mit Wasserstoff erhalten, der anfangs 10 % Kohlenoxyd enthielt, dann mittels zweier Salzsäure-Kupferchlorür-Pipetten, von denen die letzte ganz neu gefüllt war, vom Kohlenoxyd tunlichst befreit worden war. Man sieht, daß auch durch zweimalige Behandlung mit Kupferchlorür die letzten Reste Kohlenoxyd nicht ganz verschwinden, denn die Kurve *B* verläuft merklich flacher, d. h. die Absorption merklich langsamer als bei *A*.

Kurve *C* bezieht sich auf Wasserstoff vom anfänglichen Kohlenoxydgehalt = 10 %, der bis zur merklichen Volumkonstanz in einer schon gebrauchten Kupferchlorürpipette behandelt worden war. Man sieht, daß diese Absorption nur sehr unvollkommen war, denn *C* erreicht die Abszisse, d. h. den Zeitpunkt der vollkommenen Wasserstoffabsorption erst nach Stunden.

Die Hemmung der Wasserstoffoxydation in der Chloratpipette durch das Kohlenoxyd gehört zweifellos in das Gebiet der Vergiftungserscheinungen, die Bredig¹⁾ an den katalytischen Wirkungen



Tafel II.



Tafel III.

der Platinmetalle aufgefunden hat. Insonderheit wies er an dem Beispiel der Wasserstoffsuperoxyd-Zersetzung nach, daß Kohlenoxyd ein typisches Kontaktgift ist. In unserem Fall kann man dies besonders deutlich machen, wenn man das 10-prozentige kohlenoxydhaltige Gas aus der Chloratpipette zurücksaugt und dann sofort danach reinen Wasserstoff in die Chloratpipette einfüllt.

Man sieht aus der folgenden Tafel III Kurve B, daß die Geschwindigkeit für die Oxydation von reinem Wasserstoff sehr stark gehemmt bleibt und fast parallel verläuft mit der Kurve C, die sich auf Wasserstoff mit 10-prozentigem Kohlenoxyd bezieht.

Läßt man aber die Pipette nach der Wasserstoff-Kohlenoxydbelastung eine halbe Stunde lang mit der Chloratflüssigkeit bedeckt stehen, so zeigt danach reiner Wasserstoff die vollkommen normale Oxydationsgeschwindigkeit der Kurve A. Durch die osmiumhaltige Chloratlösung wird also das Kohlenoxyd vom Platin-Palladiumkontakt weggenommen und dieser wirkt dann ebenso rasch wie zuvor.

Die Chlorat-Pipette wird demnach durch Kohlenoxyd nur vorübergehend gehemmt, sie erholt sich aber nach

¹⁾ Ph. Ch. 37, 1 [1901].

kürzester Zeit von selbst wieder und erleidet keinen dauernden Schaden.

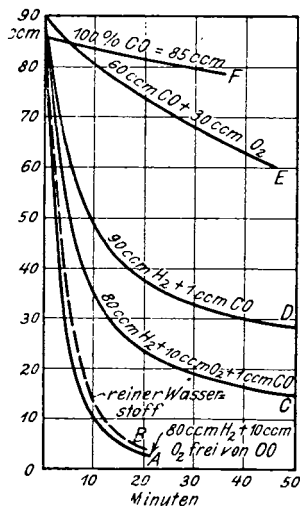
Wie außerordentlich gering die Mengen Kohlenoxyd sind, die bereits merklich hemmend wirken, folgt zum Teil schon aus Tafel I, wo 0.2 % Kohlenoxyd schon eine sehr deutliche Verzögerung bewirken. Die Empfindlichkeit des Platin-Palladium-Kontaktes ist aber in Wirklichkeit noch viel größer, als es hiernach scheinen möchte, denn es läßt sich zeigen, daß auch bei so geringem Kohlenoxydgehalt des Gases nur ein Teil auf dem Kontakt adsorbiert wird und dort lähmend wirkt, während noch wesentliche Mengen in dem Gasraum bei dem Wasserstoff verbleiben.

Um dies nachzuweisen, braucht man nur das Gas nach 20 Minuten langem Verweilen in der Chloratpipette in eine ebensolche zweite überzuführen und man findet auch dann noch die Geschwindigkeit wesentlich verzögert.

Dies geht aus Tafel IV hervor, in der Kurve C zeigt, daß in einer frischen Kupferchlorürpipette das Kohlenoxyd binnen 20 Minuten scheinbar vollkommen absorbiert wird, während Kurve B' beweist, daß doch noch Kohlenoxyd im Gas geblieben ist und die Wirkung der ersten Chloratpipette hemmt. Kurve B'' ergibt, daß die geringen Mengen Kohlenoxyd, wie sie aus der Kupferchlorürpipette in die Chloratpipette I übertraten, dort auch nach 20 Minuten langem Verweilen nicht vollkommen festgehalten werden; denn der Verlauf von B'' ist viel flacher als der der normalen Wasserstoffoxydation, wie sie in Kurve A angegeben ist.

Bleibt aber das Gas in Chloratpipette I nicht 20, sondern 60 Minuten lang, dann nimmt die Wasserstoffoxydation in der Chloratpipette II fast ganz normalen Verlauf, ein Beweis dafür, daß binnen 60 Minuten das Kohlenoxyd durch Adsorption und Oxydation ganz in der Chloratpipette I aufgenommen worden ist.

Um die hemmende Wirkung des Kohlenoxyds zu verstehen, muß man sich vor allem darüber klar sein, daß bei normalem Verlauf der Wasserstoffoxydation in der Chloratpipette nicht der gasförmige Wasserstoff, sondern nur der am Platin-Palladium-Kontakt adsorbierte oder,



Tafel V.

wie man sich in der Sprache der Elektrochemie ausdrückt, der »metallisierte« Wasserstoff der Oxydation von seiten der Osmium-Chloratlösung unterliegt. Dies folgt ohne weiteres aus dem schon früher erbrachten Nachweis, daß für die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxydation bei gleichbleibender Zusammensetzung der Flüssigkeit nicht die Oberfläche der Flüssigkeit, sondern nur die Oberfläche der mit Platin und fein verteiltem Palladium bedeckten Röhren zur Geltung kommt.

Die Hemmung durch das Kohlenoxyd könnte nun darin bestehen, daß dieses Gas viel leichter als Wasserstoff von dem Platin-Palladium-Kontakt aufgenommen wird, und daß die so mit Kohlenoxyd bedeckte Oberfläche für die Aufnahme von Wasserstoff keinen Platz mehr bietet, ähnlich wie man in der Physiologie die Giftwirkung des Kohlenoxyds auf Beschlagnehmung der roten Blutkörperchen zurückführt, so daß diese keinen Sauerstoff mehr aufnehmen können.

Dieser Anschauung widerspricht aber die vorhin wiederholt nachgewiesene Tatsache, daß das Kohlenoxyd am Platin-Palladium-Kontakt der Chloratpipette nur sehr unvollkommen adsorbiert wird. Bedenkt man zudem, wie außerordentlich gering die am Kontakt wirklich aufgenommenen Kohlenoxydmengen im Vergleich zu der enormen Ausdehnung der Kontaktoberfläche in der Chloratpipette sind, so wird man eine Ausschließung des Wasserstoffes von der Kontaktoberfläche durch das Kohlenoxyd nicht als Ursache der Hemmung ansehen können.

Das Kohlenoxyd wirkt hier nicht als mechanisches Gift, in dem es die wirksame Oberfläche abschließt, wie dies etwa Petroleum und dergleichen auch könnten, sondern es hemmt in spezifisch chemischer Weise den zweiten Faktor, der bei der Wasserstoffaufnahme in der Chloratpipette wirksam ist, nämlich den Oxydationsprozeß des aufgenommenen Wasserstoffes durch die aktivierte Chloratlösung. Es reguliert auf dem Kontakt die sonst sehr hohe Oxydationsgeschwindigkeit des neben ihm auf dem Kontakt adsorbierten Wasserstoffes nach Maßgabe seiner eigenen, sehr geringen Oxydationsgeschwindigkeit (siehe Tafel V, erste Kurve).

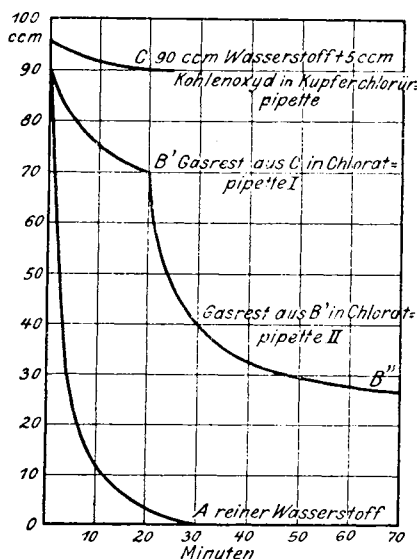
Wenn nun das Kohlenoxyd den Oxydationsvorgang verzögert, dann muß nach dem Massenwirkungsgesetz die Verstärkung der Konzentration des wirksamen Oxydationsmittels, also des Sauerstoffes, die Verzögerung vermindern, das heißt den Oxydationsvorgang wieder beschleunigen.

Dies kann man am einfachsten dadurch erreichen, daß man dem Gas Sauerstoff beimischt, so daß dessen im Vergleich zur aktivierten

Chloratlösung höheres Oxydationspotential an der Oxydation des Wasserstoffs mitwirken kann.

In der Tafel V ist diese Wirkung des Sauerstoffs in dem Gasgemisch über einer Chloratpipette dargestellt.

Man sieht beim Vergleich von Kurve *F'* und *E*, daß die Oxydationsgeschwindigkeit für Kohlenoxyd durch Sauerstoffgas ganz wesentlich erhöht wird. An *D*



Tafel IV.

und *C* erkennt man das gleiche für Wasserstoff in Anwesenheit von Kohlenoxyd. Kurve *A* zeigt, daß auch ohne die Hemmung von seiten des Kohlenoxyds der kohlenoxydfreie Wasserstoff merklich rascher verschwindet, wenn er noch Sauerstoffgas enthält, als wenn er, wie in Kurve *B*, bloß auf den Chlorat-Sauerstoff angewiesen wird.

Die Beschleunigung der Oxydation sowohl von Kohlenoxyd allein als auch von Kohlenoxyd + Wasserstoff und endlich von reinem Wasserstoff durch die Gegenwart von gasförmigem Sauerstoff führt ebenfalls zu dem

Schluß, daß eine rein mechanische Bedeckung der Kontaktfläche durch das Kohlenoxyd als Ursache der Hemmung nicht in Frage kommt, denn sonst wäre es natürlich, daß ebenso wie für den Wasserstoff auch für den Sauerstoff die Platin-Palladium-Oberfläche verschlossen bliebe.

Wie freilich der Oxydationsvorgang an dem Platin-Palladium-Kontakt durch das Kohlenoxyd gehemmt wird, kann auf Grund des hier vorliegenden Materials nicht beantwortet werden; doch soll diese Frage bei der Fortsetzung der früher¹⁾ schon begonnenen Versuche über die Katalyse des Knallgases an mit Wasser benetzten Kontakten noch besonders berücksichtigt werden.

¹⁾ B. 48, 1590 ff. [1915].