

**Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs.
III. Die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Kupferoxyds.⁽¹⁾**

Von Noriyoshi MORITA und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 28. Oktober 1938.)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Kupferoxyds wird bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Reaktion wird erst bei etwa 650°C. bemerkbar und oberhalb 750°C. verläuft sie sehr lebhaft, bis ein vollständiger Austausch leicht erreicht wird. Bei diesem Versuch finden wir weiter, dass es einen kleinen Unterschied der katalytischen Aktivität zwischen den zwei Arten des benutzten Kupferoxyds gibt. Die eine Art des Kupferoxyds ist das direkt aus dem Handel bezogene. Dagegen wird die andere Art des Kupferoxyds durch die Reoxydation des einmal bis zum Kupfer reduzierten käuflichen Kupferoxyds eigens dazu hergestellt. Der Versuch zeigt, dass die letztere Art des Kupferoxyds bis zu einem gewissen Grad wirksamer als die erstere ist. Anschliessend an diesen Hauptversuch untersuchen wir die Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Kupferoxyd sowie die zwischen Wasserdampf und Kupferoxyd. Beim ersten Fall können wir auch bei erhöhten Temperaturen (bis auf 900°C.) keine nennenswerte Austauschreaktion finden, wohl aber beim letzteren. In diesem Fall wird die Reaktion, ähnlich wie bei der oben erwähnten Reaktion zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf auf Kupferoxyd, bei etwa 650°C. bemerkbar und oberhalb 750°C. findet sie ziemlich lebhaft statt, bis schliesslich, unter den angegebenen Versuchsbedingungen, etwa ein Viertel bis ein Fünftel der O-Atome im Kupferoxyd gegen die des damit berührenden Wasserdampfes ausgetauscht werden. Es wird angenommen, dass bei der katalytischen Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Kupferoxyds eine intermediäre Verbindung zwischen dem Wasserdampf und Kupferoxyd gebildet und ihre Zersetzung in Wasserdampf, Sauerstoffgas und niedrigeres Oxyd des Kupfers eine massgebende Rolle spielt.

Einleitung. Wir haben früher (I. Mitteil.) die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Platinschwamms untersucht. Dabei wurde gefunden, dass die Reaktion bei etwa 400°C. bemerkbar und dann mit steigender Temperatur immer lebhafter wird, bis schliesslich oberhalb 600°C. der vollständige Austausch leicht erreicht wird. Aber weil die Temperatur, wo sich diese Austauschreaktion bemerkbar macht, nahe der Temperatur liegt, wo die „zweite“ aktivierte Adsorption des Sauer-

(1) I. Mitteil.: dies Bulletin, 13 (1938), 357; II. Mitteil.: dies Bulletin, 13 (1938), 601.

stoffgases an der Oberfläche des Platins eintritt, kommen wir zu dem Schluss, dass bei dieser Austauschreaktion die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs am Platinschwamm ein massgebender Prozess sein wird. Im Anschluss an diesen Versuch untersuchten wir nun die katalytische Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Kupferoxyds. Diese letztere Substanz interessiert uns in so fern, als sie in sich selbst schon Sauerstoffatome enthält und deshalb der Mechanismus seiner katalytischen Wirkung auf den O-Atomenaustausch zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf etwas anders als beim Platinschwammkatalysator sein kann. Aus diesem Grunde untersuchten wir in der vorliegenden Arbeit nicht nur die Austauschreaktion zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf sondern auch die Reaktion zwischen Sauerstoffgas und festem Kupferoxyd sowie die zwischen Wasserdampf und Kupferoxyd. Mit Hilfe aller dieser Versuchsergebnisse versuchten wir über den Chemismus der katalytischen Austauschreaktion zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Kupferoxyds einen Schluss zu ziehen.

Experiment 1. Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf Kupferoxyd bei verschiedenen Temperaturen. Das vorliegende Experiment 1 sowie die weiter unten zu erwähnenden anderen zwei Versuche werden alle in derselben Apparatur durchgeführt, die beim früheren Versuch mit Platinschwamm benutzt wurde. Jede Einzelheit der Arbeitsweise wird deshalb auf die I. Mitteil. verwiesen. Etwa 15 c.c. an schwerem Sauerstoff angereichertes schweres Wasser wird ins Sättigungsgefäß eingelegt und konstant bei 72°C. gehalten. Durch dieses Wasser wird das Sauerstoffgas, das aus der Elektrolyse des gewöhnlichen destillierten Wassers entwickelt worden ist, langsam durchgeblasen. Das dadurch gebildete Gasgemisch von der Zusammensetzung $O_2 : H_2O = 2 : 1$ wird dann mit der Geschwindigkeit von 60 c.c. pro Minute (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen!) durch das Katalysatorrohr geschickt. Dieses letztere, das aus Quarz besteht und 40 cm. Länge und 15 mm. I.W. besitzt, enthält in seiner Mitte den in Rede stehenden Kupferoxydkatalysator und wird von aussen auf gewünschte Temperatur erhitzt. Der aus dem Katalysatorrohr zusammen mit Sauerstoffgas ausgestromte Wasserdampf wird vollständig kondensiert aufgefangen und dessen Dichte, nach sorgfältiger Reinigung, im Vergleich mit gewöhnlichem Wasser genau gemessen. Wenn wir deshalb den so gefundenen Dichteüberschuss des kondensierten Wassers mit der des originalen schweren Wassers vergleichen, können wir über die Austauschreaktion zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf einen Schluss ziehen.

Der in der vorliegenden Arbeit benutzte Kupferoxydkatalysator ist das „Kupferoxyd, drahtförmig“ von Merck. Aber dies wird vor dem Gebrauch auf zwei verschiedene Arten behandelt. Bei einem Fall wird etwa 65 g. dieses Kupferoxyds in das Katalysatorrohr gefüllt und unter Durchleitung des Sauerstoffgases bis auf 700° bis 800°C. über Nacht erhitzt. Das so behandelte Kupferoxyd nennen wir weiter unten das Kupferoxyd I. Das andere, das Kupferoxyd II, wird dagegen aus demselben Kupferoxyd wie beim I dadurch bereitet, dass man dies, nachdem es zunächst mittels Wasserstoffgases bei ca. 550°C. vollständig bis zum Kupfer reduziert worden ist, durch Erhitzung (ca. 550°C.) im Sauerstoffstrom wieder bis zum Kupferoxyd oxydiert. Das dazu benutzte Sauerstoffgas wird aber durch die Elektrolyse des gewöhnlichen destillierten Wassers entwickelt. Deshalb muss der Sauerstoff im Kupferoxyd I um 7 γ schwerer, dagegen der im Kupferoxyd II um 1.6 γ leichter (beide in der Form von Wasser gemessen) als der gewöhnliche Wassersauerstoff sein, weil der erstere nichts anders als der Luftsauerstoff,⁽²⁾ während der letztere der elektrolytische Sauerstoff aus gewöhnlichem destilliertem Wasser ist.⁽³⁾ Die Ergebnisse der unter Benutzung dieser beiden Arten des Kupferoxyds durchgeföhrten Versuche geben wir in Tabellen 1 und 2 wieder. In diesen Tabellen stellt Δs_a und Δs_e resp. den Dichteüberschuss des benutzten schweren Wassers vor und nach dem Versuch dar, während $\Delta s_a(O)$ solch einen Anteil des gesamten anfänglichen Dichteüberschusses (Δs_a) des schweren Wassers zeigt, der auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückzuföhren ist.

Tabelle 1. Austauschreaktion zwischen O₂ und H₂O auf Kupferoxyd I bei verschiedenen Temperaturen.

$$O_2 : H_2O = 2 : 1, \quad \Delta s_a = 38.8 \gamma, \quad \Delta s_a(O) = 22.7 \gamma.$$

Versuchsnr. ⁽⁴⁾	Temperatur °C.	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass % A
3	620	37.2	1.6	8
5	680	36.3	2.5	13
1	730	29.9	8.9	46
4	800	17.6	21.2	109
2	850	15.5	23.3	120

(2) Vgl. z. B., N. Morita und T. Titani, dies Bulletin, 11 (1936), 414.

(3) Vgl. I. Mitteil.

(4) Zeitliche Reihenfolge.

Tabelle 2. Austauschreaktion zwischen O_2 und H_2O auf Kupferoxyd II bei verschiedenen Temperaturen. $O_2 : H_2O = 2 : 1, \Delta s_a = 31.7 \gamma, \Delta s_a(O) = 19.5 \gamma.$

Versuchsnr.	Temperatur °C.	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass % A
4	400	30.0	1.7	10
2	500	30.0	1.7	10
3	680	22.4	9.3	55
1	760	12.4	19.3	114

Das prozentuale Austauschmass % A in der letzten Spalte der Tabellen 1 und 2 wird resp. nach der Gl.(1) bzw. (2) berechnet:

$$\% A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{19.4} \times 100 \quad (1),$$

$$\% A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{16.9} \times 100 \quad (2),$$

weil beim angegebenen Mischungsverhältnis des Sauerstoffgases und schweren Wasserdampfes der gesamte Dichteüberschuss des letzteren beim vollständigen Austausch seiner O-Atome gegen die des ersten beim ersten Versuch (Tabelle 1) um 19.4γ und beim letzteren (Tabelle 2) um 16.9γ abnehmen muss, wie es sich aus einer einfachen Rechnung ergibt. Dabei nehmen wir aber vorläufig an, dass die O-Atome im Kupferoxyd an dieser Austauschreaktion sich nicht beteiligen, obwohl diese Annahme, wie weiter unten gezeigt wird, nicht ganz der Wirklichkeit entspricht.

Zeichnet man das so berechnete Austauschmass % A bei verschiedenen Temperaturen gegen die letzteren auf, so erhält man, entsprechend Tabelle 1 und 2, Kurve I und II in der unten stehenden Abb. Beim Vergleich dieser zwei Kurven ersieht man ohne weiteres, dass das beim Versuch in Tabelle 2 benutzte Kupferoxyd II, das durch die Oxydation des einmal reduzierten käuflichen Kupferoxyds hergestellt worden ist, mehr oder weniger wirksamer als das direkt aus dem Handel bezogene Kupferoxyd I, das beim Versuch in Tabelle 1 benutzt wird. Aber in jedem Fall ist der Unterschied nicht sehr gross. Die Reaktion wird nämlich in beiden Fällen etwa bei 650°C . bemerkbar und dann wächst die Austauschgeschwindigkeit sehr stark mit der steigenden Temperatur an, bis schliesslich oberhalb etwa 750°C . ein vollständiger Austausch leicht hergestellt

wird. Bei diesen erhöhten Temperaturen erwies sich das gefundene prozentuale Austauschmass %A sogar grösser als 100%. Diese letztere Tatsache bzw. Diskrepanz weist aber ohne weiteres darauf hin, dass an der Austauschreaktion der O-Atome nicht nur Sauerstoffgas und Wasserdampf, wie oben angenommen, sondern auch das Kupferoxyd sich beteiligen muss. Aus diesem Grunde, sowie um über den Chemismus der vorliegenden katalytischen Reaktion zu einem greifbaren Ergebnis zu kommen, untersuchten wir demnächst die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Kupferoxyd sowie die zwischen Wasserdampf und Kupferoxyd.

Experiment 2. Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Kupferoxyd. Etwa 750 g. Kupferoxyd wird im Exsikator aufbewahrt, nachdem es durch die etwa fünf stündige Erwärmung auf 120°C. im Trockenschrank möglichst vollständig getrocknet worden ist. Von diesem 750 g. Kupferoxyd wird aber bei jedem Austauschversuch je 150 g. zum Versuch gebraucht, indem wir dies im Mittelteil (etwa 25 cm. lang) des 40 cm. langen und 24 mm. weiten Quarzrohres füllen, so dass mit Hilfe der oben angegebenen Menge (750 g.) Kupferoxyd insgesamt fünf Austauschversuche durchgeführt werden können. Das im Quarzrohr gefüllte Kupferoxyd wird aber nicht ohne weiteres sondern nach der folgenden Vorbehandlung erst zum Versuch verwendet. Dies wird nämlich, genau so wie beim Kupferoxyd II in Experiment 1, zunächst durch die Erhitzung (550°C.) im Wasserstoffstrom ganz bis zum Kupfer reduziert und dann wieder mittels elektrolytischen Sauerstoffs aus gewöhnlichem destilliertem Wasser zum Kupferoxyd reoxydiert. Die Oxydierung wird dadurch ausgeführt, dass das reduzierte Kupferoxyd bis auf 550°C. erhitzt und darüber der elektrolytische Sauerstoff mit der Geschwindigkeit von 80 c.c. pro Minute über Nacht lang langsam geleitet wird. Das mit diesem Kupferoxyd zu reagierende Sauerstoffgas wird aus der Elektrolyse des an schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers entwickelt. Der Dichteüberschuss, der lediglich auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückgeführt werden kann, des dabei benutzten schweren Wassers beträgt 34.4 γ. Das so entwickelte an schwerem Sauerstoff angereicherte Sauerstoffgas wird dann mit reinem Stickstoffgas im Volumenverhältnis von $O_2 : N_2 = 2 : 1$ vermischt und durch das mit Kupferoxyd gefüllte Quarzrohr langsam geleitet. Die Durchströmungsgeschwindigkeit des Gasgemisches beträgt (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen) 60 c.c. pro Minute. Das auf diese Weise aus dem Quarzrohr zusammen mit Stickstoffgas ausgestromte Sauerstoffgas wird mit Bombenwasserstoff katalytisch bis zum Wasser

rekombiniert und die Dichte des so gewonnenen Wassers, dessen Menge durchschnittlich 10 c.c. beträgt, wird nach der sorgfältigen Reinigung genau bestimmt. Die dritte Spalte der Tabelle 3 gibt den Dichteüberschuss des bei jedem Versuch gewonnenen rekombinierten Wassers gewöhnlichem Wasser gegenüber wieder.

Tabelle 3. Austauschreaktion zwischen O₂ und festem CuO bei verschiedenen Temperaturen.

Versuchsnr.	Temperatur °C.	Dichteüberschuss des rekombinierten Wassers in γ	Dichteabnahme in γ	Austauschmass % A
0*	610	36.3	0	—
1	500	35.3	1.0	4
2	600	33.5	2.8	10
3	700	32.9	3.4	12
4	800	33.2	3.1	11
5	900	33.0	3.3	12

*Kontrollversuch.

In dieser Tabelle 3 stellt der erste Versuch Nr. 0 den Kontroll- bzw. Vergleichsversuch dar, der unter sonst genau denselben Versuchsbedingungen wie bei den anderen Hauptversuchen nur mit dem leeren d.h. nicht mit Kupferoxyd gefüllten Quarzrohr durchgeführt wurde. Und die Dichteabnahme in der zweiten letzten Spalte der Tabelle 3 gibt den Unterschied des Dichteüberschusses des rekombinierten Wassers zwischen diesem Kontrollversuch Nr. 0 und den anderen Hauptversuchen wieder. Wir können deshalb mit Hilfe dieser gefundenen Dichteabnahme des rekombinierten Wassers das prozentuale Austauschmass % A bei jedem Versuch auf die übliche Weise berechnen, wenn die entsprechende Dichteabnahme beim vollständigen Austausch bekannt ist. Diese letztere beträgt aber, wie es sich aus einer einfachen Rechnung ergibt, 27.8 γ. Das prozentuale Austauschmass % A in der letzteren Spalte der Tabelle 3 wird somit mittels der Gl.(3) berechnet:

$$\% A = \frac{(\text{Gefundene Dichteabnahme})}{27.8} \times 100 \quad (3).$$

Das so berechnete Austauschmass % A erweist sich aber, wie auch aus der Kurve III in der unten stehenden Abb. ersichtlich ist, fast unabhängig von der Temperatur als sehr klein. Es beträgt sogar bei der höchsten

Temperatur (900°C.), die wir benutzten, kaum mehr als 10%. Wir möchten deshalb lieber annehmen, dass dieser kleine Bruchteil des Austauschmasses nicht viel mit der Austauschreaktion zwischen dem Sauerstoffgas und dem Kupferoxyd sondern vielmehr mit dem konstanten Experimentalfehler zu tun hat. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass es sich dabei grösstenteils um die Austauschreaktion zwischen dem Sauerstoffgas und der von vornherein auf der Oberfläche des Kupferoxyds adsorbierten minimalen Menge des Wasserdampfes handelt (vgl. weiter unten bei der Diskussion).⁽⁵⁾

Experiment 3. Austauschreaktion zwischen Wasserdampf und festem Kupferoxyd bei verschiedenen Temperaturen. Wir führten zunächst drei Vorversuche aus, um über die Austauschbarkeit der O-Atome zwischen Wasserdampf und Kupferoxyd nähere Kenntnis zu gewinnen, und zwar die ersten zwei durch das mit Kupferoxyd gefüllte und den letzten durch das leere Quarzrohr. Bei jedem dieser ersten zwei Versuche mit Kupferoxyd wird das Quarzrohr mit 118 g. Kupferoxyd I bzw. II gefüllt, das je auf die schon in Experiment 1 beschriebene Weise vorbehandelt worden ist, und darüber wird das Gasgemisch von der Zusammensetzung $N_2 : H_2O = 2 : 1$ aus Stickstoffgas und schwerem Wasserdampf mit der Geschwindigkeit von 60 c.c. pro Minute (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen!) geleitet. Dagegen beim letzten, einen Kontrollversuch wird dasselbe Gasgemisch durch dasselbe aber nicht mit Kupferoxyd gefüllte Quarzrohr mit derselben Geschwindigkeit wie bei den ersten zwei Versuchen durchgeleitet. Das bei allen diesen Versuchen benutzte Gasgemisch aus Stickstoff und schwerem Wasserdampf wird dadurch bereitet, dass man das Stickstoffgas durch das bis auf 72°C. erwärmte schwere Wasser langsam durchbläst, d.h. auf dieselbe Weise wie bei der Bereitung des $O_2 - H_2O$ -Gemisches beim Experiment 1 nur unter Benutzung von Stickstoffgas anstatt Sauerstoffgases. Die sonstigen Versuchsbedingungen sind aus der Tabelle 4 ohne weiteres ersichtlich.

Die in der fünften Spalte der Tabelle 4 wiedergegebene Abnahme der Dichte des schweren Wassers nach dem Versuch Nr. 1 bzw. 2 zeigt, dass bei der benutzten Temperatur eine ziemlich lebhafte Austauschreaktion zwischen dem Wasserdampf und festem Kupferoxyd stattfindet. Wir

(5) Weil der Dissoziationsdruck des Kupferoxyds gemäss der Gl. $2CuO \rightleftharpoons Cu_2O + \frac{1}{2}O_2$ bei 900°C. ca. 10 mm., bei 1000°C. ca. 100 mm. beträgt und bei 1050°C. Kupferoxyd unter dem atmosphärischen Druck direkt dissoziieren kann, so ist es auch möglich, dass bei diesen erhöhten Temperaturen die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Kupferoxyd direkt stattfindet.

Tabelle 4. Austauschreaktion zwischen H_2O und festem CuO bei erhöhten Temperaturen (Vorversuche). $N_2 : H_2O = 2 : 1, \Delta s_a = 38.8 \gamma, \Delta s_a(O) = 22.7 \gamma.$

Versuchsnr.	das benutzte Kupferoxyd	Temperatur $^{\circ}C.$	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	% A	% CuO
1	CuO I	800	32.8	6.0	59	23
2	CuO II	810	29.1	9.7	63	25
3	ohne CuO	800	38.8	0.2	—	—

berechneten deshalb auf ähnliche Weise wie bei der Austauschreaktion zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf das prozentuale Austauschmass %A mit Hilfe der gefundenen Dichteabnahme des schweren Wassers ($\Delta s_a - \Delta s_e$) in der fünften Spalte der Tabelle 4 sowie des Grenzwertes der Dichteabnahme, die sich beim vollständigen Austausch ergeben würde. Da aber dieser letztere Grenzwert, wie eine einfache Rechnung zeigt, 10.1γ beim Versuch 1 und $15.5 \gamma^{(6)}$ beim Versuch 2 beträgt, so wird das Austauschmass %A = 59 bis 63%.⁽⁷⁾

Bei dieser Berechnung von %A setzen wir aber stillschweigend voraus, dass die O-Atome des Kupferoxyds, ähnlich wie beim Wasserdampf, alle sich gleich leicht an der Austauschreaktion beteiligen können. Diese Voraussetzung entspricht aber insofern der Wirklichkeit nicht, als die O-Atome im Kupferoxyd wegen seiner Festigkeit nicht immer alle gleich leicht austauschbar sind. Wir müssen vielmehr annehmen, dass solche O-Atome des Kupferoxyds, die an bzw. in der Nähe der Oberfläche befindlich sind, viel leichter mit dem Wasserdampf in Berührung und folglich in Reaktion kommen können. Wir wollen deshalb vorläufig annehmen, dass nur ein Teil der in günstigster Lage befindlichen O-Atome des Kupferoxyds unter den angegebenen Versuchsbedingungen gegen die des Wasserdampfes vollständig ausgetauscht werden, während der übrige Anteil der O-Atome im Kupferoxyd ohne jede Veränderung bleibt. Mit

(6) Dieser Unterschied des Grenzwertes der Dichteabnahme zwischen Versuch 1 und 2 kommt vom Unterschied der Dichte des Sauerstoffs im benutzten Kupferoxyd, weil der des CuO I der Luftsauerstoff dagegen der des Cu II der elektrolytischer Sauerstoff ist (vgl. oben).

(7) Dieser Wert von %A kann höchstwahrscheinlich um einige Prozent zu gross sein, weil wir bei seiner Berechnung der eventuell vorhandenen Austauschreaktion des an der Oberfläche des benutzten Kupferoxyds von vornherein adsorbierten Wasserdampfes nicht Rechnung tragen. (vgl. oben beim Experiment 1).

Hilfe dieser Annahme können wir, auf die später in einer besonderen Abhandlung zu beschreibende Weise, das prozentuale Verhältnis $\%CuO$ der Sauerstoffatome im Kupferoxyd, die bei einem angegebenen Versuch als vollständig ausgetauscht angesehen werden, den gesamten Sauerstoffatomen im Kupferoxyd gegenüber leicht errechnen. Das so berechnete $\%CuO$ ergibt sich aber, wie die letzte Spalte der Tabelle 4 zeigt, 23 bis 25%.⁽⁸⁾ Also fast ein Viertel der gesamten O-Atome im Kupferoxyd wird demnach unter den benutzten Versuchsbedingungen gegen die des Wasserdampfes vollständig ausgetauscht. Es liegt deshalb die Annahme nahe, dass die Austauschreaktion zwischen Wasserdampf und Kupferoxyd eigentlich sehr rasch stattfindet und ihr schneller Verlauf lediglich durch die Festigkeit des Kupferoxyds verhindert wird.

Da durch diese Vorversuche gefunden wurde, dass die O-Atome des festen Kupferoxyds gegen die des Wasserdampfes verhältnismässig leicht austauschbar sind, untersuchten wir nun dieselbe Reaktion bei verschiedenen Temperaturen. Das dazu benutzte Kupferoxyd wird auf genau dieselbe Weise wie beim vorhergehenden Experiment 2 bereitet und vorbehandelt.⁽⁹⁾ Bei jedem Versuch wird etwa 150 g. dieses Kupferoxyds in demselben Quarzrohr wie beim Experiment 2 bis auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und darüber wird das Gasgemisch aus Stickstoff und schwerem Wasserdampf, das ebenfalls wie beim vorhergehenden Vorversuch die Zusammensetzung von $N_2:H_2O = 2:1$ besitzt, mit der Geschwindigkeit von 60 c.c. pro Minute (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen!) langsam geleitet. Die dadurch erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Das in der zweiten letzten Spalte der Tabelle 5 angegebene prozentuale Austauschmass $\%A$ wird nach der Gl.(4) berechnet:

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{25.0} \times 100 \quad (4).$$

Das so berechnete Austauschmass $\%A$ wächst, ähnlich wie beim katalytischen Austausch zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf an der Oberfläche des Kupferoxyds, mit zunehmender Temperatur ziemlich stark an (vgl. Kurve IV in der Abb.) und beträgt oberhalb 750°C. 40 bis

(8) Dieser Wert von $\%CuO$ kann aus demselben Grund, wie bei Fussnote (7) erwähnt wurde, um einige Prozent zu gross sein.

(9) In der Praxis verfahren wir so, dass wir auf einmal 1500 g. Kupferoxyd auf die schon oben beim Experiment 2 erwähnte Weise getrocknet hatten, von denen wir die Hälfte (750 g.) zum Experiment 2 und die andere Hälfte zum vorliegenden Experiment benutzten.

Tabelle 5. Austauschreaktion zwischen H_2O und festem CuO bei verschiedenen Temperaturen. $N_2 : H_2O = 2 : 1$, $\Delta s_a = 61.3 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 34.4 \gamma$.

Versuchsnr.	Temperatur $^{\circ}C.$	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	% A	% CuO
1	400	58.4	2.9	12	—
2	500	56.9	4.4	18	—
3	660	56.1	5.2	21	7
4	800	49.5	11.8	47	15
5	900	47.4	13.9	56	19

60%. Das in der letzten Spalte der Tabelle 5 angegebene %CuO, das auf die schon oben erwähnte Weise berechnet wurde, zeigt, dass bei diesen erhöhten Temperaturen fast ein Fünftel der gesamten O-Atome im Kupferoxyd gegen die des Wasserdampfes vollständig ausgetauscht wird.

Diskussion. Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Versuchsergebnisse sind in der nebenstehenden Abb. graphisch zusammengestellt. Daraus ersieht man, wie schon oben darauf hingewiesen wurde, dass die katalytische Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Kupferoxyds etwa bei $650^{\circ}C.$ bemerkbar wird und oberhalb $750^{\circ}C.$ sehr lebhaft stattfindet (Kurve I und II). Ähnlich verläuft die Reaktion zwischen Wasserdampf und Kupferoxyd (Kurve IV). Dagegen können wir zwischen gasförmigem Sauerstoff und Kupferoxyd, auch bei erhöhten Temperaturen, keine nennenswerte Austauschreaktion herausfinden (Kurve III). Es liegt deshalb die Annahme nahe, dass für den katalytischen Austausch zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf an der Oberfläche des Kupferoxyds nicht die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs sondern die des Wasserdampfes an dem Kupferoxyd eine

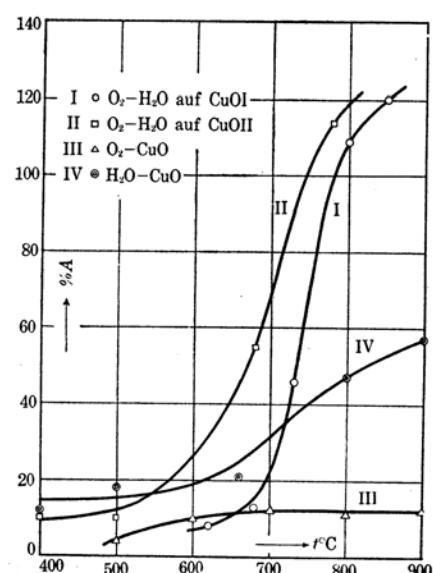
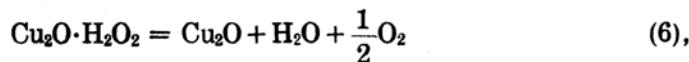


Abb. Die Abhängigkeit des Austauschmasses %A von der Versuchstemperatur t.

massgebende Rolle spielt. Diese Annahme liegt um so näher, da die Adsorption des Sauerstoffgases an der Oberfläche des Kupferoxyds sehr schwach,⁽¹⁰⁾ dagegen die des Wasserdampfes an derselben Substanz verhältnismässig stark ist,⁽¹¹⁾ und unter Umständen das Anzeichen für die Chemisorption gefunden wird.⁽¹²⁾ Guerout⁽¹³⁾ fand z.B., dass bei Einwirkung des Wasserdampfes auf das Kupferoxyd das Kupferoxydul Cu_2O entsteht. Allen diesen Experimentalatsachen nach können wir deshalb das Reaktionsschema des katalytischen Austausches der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Kupferoxyds etwa folgendermassen formulieren.



Durch Reaktion (5) wird ein Zwischenprodukt $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ zwischen dem Kupferoxyd und Wasserdampf gebildet. Dabei wird das erstere bis zum Kupferoxydul (im allgemeinen zum niedrigeren Oxyd) reduziert. Die so gebildete Zwischenverbindung wird aber nach dem Schema (6) zersetzt und dadurch wird Wasserdampf und gasförmiger Sauerstoff abgegeben. Die letzte Reaktion (7) zeigt die Wiederbildung des Kupferoxyds aus dem Kupferoxydul und gasförmigem Sauerstoff. Es ist ohne weiteres klar, dass durch die nacheinander folgende Zirkulation dieser drei Stufen der Reaktionen die O-Atome des Wasserdampfes und Sauerstoffgases unter Vermittelung der des Kupferoxyds gegeneinander allmählich ausgetauscht werden können.

Der dem oben angegebenen Reaktionsschema ähnliche Chemismus wurde schon von Neumann und seinen Mitarbeitern⁽¹⁴⁾ angenommen, um die katalytische Oxydation der schwefeligen Säure an der Oberfläche des Kupferoxyds zu erklären. Dabei nahmen sie an, dass die thermische Zersetzung des zuerst gebildeten Sulfats des niedrigeren Oxyds des Kupfers

(10) A. F. Benton, *J. Am. Chem. Soc.*, **45** (1923), 887.

(11) H. D. Draper, *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 2637; H. Rose, *Pogg. Ann.*, **84** (1851), 480.

(12) Müller-Erzbach, *Wied. Ann.*, **25** (1885), 357.

(13) Guerout, *Compt. rend.*, **79** (1874), 221.

(14) B. Neumann, C. Kröger und R. Iwanowski, *Z. Elektrochem.*, **41** (1935), 821.

$\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3$ in Kupferoxydul und Schwefeltrioxyd, d.h. die der oben angegebenen Teilreaktion (6) entsprechende Reaktion, ein massgebender Prozess ist. Bei der vorliegenden Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf kann auch diese zweite Stufe der Reaktion (6) der geschwindigkeitsbestimmende Prozess sein, obwohl wir dafür noch keine sichere experimentelle Stütze haben.

Wir haben oben beim Experiment 1 gefunden, dass das prozentuale Austauschmass $\%A$ zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf an der Oberfläche des Kupferoxyds bei höheren Temperaturen sogar über 100% steigt. Die Ursache für diese Diskrepanz ist aber jetzt klar. Dies kann nämlich teils auf die Austauschreaktion zwischen dem Wasserdampf und Kupferoxyd und teils auf die zwischen dem Sauerstoffgas und dem an der Oberfläche des Kupferoxyds von vornherein eventuell adsorbiert vorhandenen Wasserdampfe zurückgeführt werden.

Zum Schluss möchten wir der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschungen) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung zur Ausführung dieser Arbeit unseren wärmsten Dank aussprechen.

*Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Kaiserlichen Universität zu Osaka
und
Siomi-Institut für physikalische
und chemische Forschung.*
