

**Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs.
IX. Die Herstellungsmethode und die katalytische Wirksamkeit
des Katalysators: die mischkatalytische Wirkung der Verunreinigungen.⁽¹⁾**

Von Noriyoshi MORITA.

(Eingegangen am 15. Mai 1940.)

Inhaltsübersicht. Der mögliche Einfluss der Verunreinigungen, die bei der Herstellung des Katalysators eintreten können, auf die katalytische Wirksamkeit des letzteren für die Austauschreaktion zwischen Wasserdampf und Sauerstoffgas wird durch ein besonderes Experiment untersucht, das unter Benutzung der auf verschiedene Weise hergestellten Arten der Kupferoxyde durchgeführt wurde. Dabei wird festgestellt:

(a) Die vier Arten der Kupferoxyde, die resp. auf verschiedene Weise hergestellt wurden und voneinander ziemlich stark verschiedene äußerliche Beschaffenheit besitzen, weisen fast gleich hohe katalytische Wirksamkeit auf.

(b) Dagegen zeigen die beiden Arten der Kupferoxyde, von denen das eine das aus Kupfersulfat und Natronlauge auf nassem Wege hergestellte pulverförmige und das andere zuerst mit verdünnter Natronlauge getränktes und dann getrocknete drahtförmige Kupfoxyd war, beide gleich abnorm hohe katalytische Wirksamkeit.

(1) I. Mitteil.: dies Bulletin, **13** (1938), 357; II. Mitteil.: ebenda, **13** (1938), 601; III. Mitteil.: ebenda, **13** (1938), 656; IV. Mitteil.: ebenda, **14** (1939), 9; V. Mitteil.: ebenda, **14** (1939), 520 und **15** (1940), 1; VI. Mitteil.: ebenda, **15** (1940), 47, 71; VII. Mitteil.: ebenda, **15** (1940), 119; VIII. Mitteil.: ebenda, **15** (1940), 166.

(c) Der ebenfalls mit Natronlauge getränkten und dann getrockneten Bimsstein ist auch für die in Rede kommende Austauschreaktion katalytisch wirksam, obwohl der Bimsstein an sich allein keine katalytische Wirksamkeit besitzt. Die Wirksamkeit des so mit Natronlauge behandelten Bimssteins ist aber viel kleiner als die des oben in (b) beschriebenen Natriumhydroxyd-tragenden Kupferoxyds.

Aus diesem Versuchsergebnis kommt man zu dem Schluss:

(a) Die katalytische Wirksamkeit des Kupferoxyds wird weder durch die Herstellungsmethode noch durch die äusserliche Beschaffenheit viel beeinflusst, so lange als es chemisch rein bleibt.

(b) Die abnormal hohe Wirksamkeit des auf nassem Wege unter Benutzung von Natronlauge hergestellten Kupferoxyds lässt sich vielleicht durch die Wirkung des in minimaler Menge zurückgebliebenen Natriumhydroxyds bzw. -oxyds erklären.

(c) Da die katalytische Wirksamkeit des mit Natronlauge behandelten Kupferoxyds nicht nur die des reinen Kupferoxyds sondern auch die des Natriumhydroxyd-tragenden Bimssteins übertrifft, hat man beim ersten Fall mit der mischkatalytischen Wirkung von Kupferoxyd und Natriumhydroxyd zu rechnen.

Einleitung. Wir haben bisher die katalytische Wirkung verschiedener Arten der Oxyde und Metalle auf die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf untersucht.

In der Praxis führten wir die Versuche im allgemeinen so aus, dass man unter Benutzung des bei verschiedenen Temperaturen direkt gemessenen prozentualen Austauschmasses %A solch eine Temperatur $t(10\%)$ interpoliert, wo das prozentuale Austauschmass %A an der Oberfläche des angegebenen Katalysators erst 10% erreicht, und die so bestimmte charakteristische Temperatur $t(10\%)$ der verschiedenen chemischen Arten der Katalysatoren untereinander vergleicht.

Während dieser Reihe der Versuche fanden wir oft, dass die Arten der Katalysatoren, die miteinander chemisch identisch sind aber auf voneinander verschiedene Weise hergestellt wurden, in einigen Fällen fast die gleiche dagegen in anderen Fällen wieder ziemlich beträchtlich abweichende katalytische Wirksamkeit manifestieren. So z.B. geben zwei Arten der Chromoxyde, Cr_2O_3 -I und Cr_2O_3 -II, die nach voneinander verschiedener Methode dargestellt wurden,⁽²⁾ fast die gleiche hohe charakteristische Temperatur $t(10\%)$ an: $t(10\%)$ von Cr_2O_3 -I beträgt 380° , während die von Cr_2O_3 -II bei 420° liegt. Dagegen zeigen die ebenfalls auf zwei verschiedene Wege bereiteten Arten der Zinnoxyde, SnO_2 -I und SnO_2 -II,⁽³⁾ zueinander ganz abweichende katalytische Wirksamkeit: $t(10\%)$ von SnO_2 -I beträgt 400° , während die von SnO_2 -II bei 670° liegt. Als eine plausible Ursache für diesen grossen Unterschied der katalytischen Wirksamkeit zwischen den beiden Arten der Zinnoxyde haben wir damals die Promotor- bzw. mischkatalytische Wirkung der Verunreinigungen angenommen, die bei der Herstellung der ersten Art Zinnoxyd SnO_2 -I unbewusst und in minimaler Menge eingetreten sind.

(2) Cr_2O_3 -I wird durch die thermische Entwässerung des aus wässriger Lösung von $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ durch Versetzung mit verdünnter Ammoniaklösung abgeschiedenen Niederschlags von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ erhalten. Dagegen wird Cr_2O_3 -II durch die thermische Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ hergestellt (Näheres darüber vgl. dies Bulletin, 14 (1939), 10 und 15 (1940), 53).

(3) SnO_2 -I wird aus dem käuflichen Zinnoxyd bloss durch die starke Erhitzung bereitet, während SnO_2 -II durch die thermische Zersetzung des Carbonats, das aus SnCl_4 unter Benutzung von Natronlauge und Kohlensäure hergestellt wurde, gewonnen wird (Näheres darüber vgl. dies Bulletin, 15 (1940), 51).

Dabei kommt als solch eine Verunreinigung, die die katalytische Wirksamkeit des angegebenen Zinnoxyds $\text{SnO}_2\text{-I}$ anormal erhöhte, vor allem das Alkalihydroxyd in Frage, das bei der Herstellung des Oxyds verwendet aber daraus nicht vollständig befreit worden war. Diese Annahme liegt um so näher, als das betreffende Oxyd $\text{SnO}_2\text{-I}$ nichts anders als das käufliche Oxyd war, das direkt vor dem Versuch durch blosse Erhitzung möglichst vollständig getrocknet wurde, während das andere weniger wirksame Oxyd $\text{SnO}_2\text{-II}$ das unter besonderer Sorgfalt im eigenen Laboratorium synthetisch hergestellte Präparat war. Um diese Annahme sofort zu bestätigen haben wir deshalb in der vorliegenden Arbeit verschiedene Arten der Kupferoxyde auf verschiedene Wege hergestellt und ihre katalytische Wirksamkeit für die Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf miteinander sowie mit dem mit einer kleinen Menge Ätznatron absichtlich versetzten Kupferoxyd verglichen. Da wir aber bei diesem Versuch, wie erwartet, die stark erhöhte Wirksamkeit der mit Natriumhydroxyd möglicherweise bzw. absichtlich verunreinigten Kupferoxyde gefunden haben, wird weiter der mit Natronlauge getränkten Bimsstein betreffend seiner katalytischen Wirksamkeit für die in Rede kommende Austauschreaktion untersucht.

Darstellung der Katalysatoren. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Arten der Katalysatoren werden auf folgende Weise hergestellt:

Kupferoxyd-I, CuO-I.—Als dieses wird das „Kupferoxyd drahtförmig“ von Merck direkt zum Versuch verwendet.

Kupferoxyd-II, CuO-II.—Pulverförmiges reines Kupferoxyd aus dem Handel wird direkt zum Versuch benutzt.

Kupferoxyd-III, CuO-III.—Reines Kupfernitrat aus dem Handel wird in einem Porzellantiegel sorgfältig erhitzt bis keine Entwicklung von Stickstoffdioxyd mehr nachgewiesen wird. Das so erhaltene Kupferoxyd wird weiter in einem Quarzrohr unter Evakuierung bei etwa 500° einige Stunden lang erhitzt.

Kupferoxyd-IV, CuO-IV.—Reines basisches Kupfercarbonat aus dem Handel wird in einem Becherglas so lange erhitzt bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Dann wird das Oxyd in einem Quarzrohr ebenfalls wie beim CuO-III in Vakuum und bei 500° einige Stunden lang erhitzt.

Kupferoxyd-V, CuO-V.—Dieses Oxyd wird aus Kupfersulfat und Natronlauge dadurch bereitet, dass man den Niederschlag von Kupferoxyhydrat, der bei der Versetzung der wässrigen Lösung von reinem Kupfersulfat mit Natronlauge abgeschieden wird, durch Erhitzung entwässert. Den Niederschlag wäscht man nämlich zuerst gründlich mit destilliertem Wasser so lange, bis keine Sulfationen im Filtrat mehr nachgewiesen werden können. Dann wird der so gewaschene Niederschlag, nachdem er im Trockenschrank zuerst bei 80° aber zum Schluss bei 120° sorgfältig getrocknet worden ist, in einem Quarzrohr und zwar unter Evakuierung bei etwa 500° einige Stunden lang erhitzt, bis das Oxydhydrat sich vollkommen in Oxyd verwandelt.

Mischkatalysator aus Kupferoxyd und Ätznatron, CuO-NaOH.—Etwa 20 g „Kupferoxyd drahtförmig“ von Merck, d.h. dasselbe Präparat wie

CuO-I. wird, nachdem es bei etwa 400° gut getrocknet worden ist, in 200 ccm 0.1 normaler Natronlauge eingeführt und darin etwa eine Stunde lange unter Vermeidung des Abdampfens des Wassers gekocht. Dann wird das Oxyd von der Lösung abfiltriert und ohne weiteres bei 400°C getrocknet. Das so behandelte Kupferoxyd dürfte höchstens 0.2% NaOH enthalten.

Ätznatron tragender Bimsstein, Bimsstein-NaOH.— „Bimsstein gekörnt“ von Kahlbaum wird zunächst mit konzentrierter Salzsäure dreimal behandelt und dann mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen, bis keine Chlorionen mehr im Filtrat sich nachweisen lassen. Der so gereinigte Bimsstein wird nun, nachdem er sorgfältig getrocknet worden ist, mit der 0.1 N Natronlauge auf genau dieselbe Weise wie oben bei der Herstellung des Kupferoxyd-Ätznatron-Mischkatalysators behandelt.

Versuchsergebnisse. Die Ergebnisse der Austauschversuche, die unter Verwendung der so hergestellten Arten Katalysatoren durchgeführt wurden, sind in Tabellen 1 bis 7 zusammengestellt, wo die Versuchsnr. in der ersten Spalte die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Austauschversuche angibt und die sonstigen Buchstaben und Abkürzungen folgende Bedeutung haben:

Δs_a und Δs_e : der gewöhnlichem Wasser gegenüber gemessene Dichteüberschuss des zum Versuch verwendeten an schwerem Sauerstoff angereicherten schweren Wassers vor (Δs_a) und nach (Δs_e) dem Versuch.

$\Delta s_a(O)$: solch ein Anteil des gesamten anfänglichen Dichteüberschusses des schweren Wassers, der lediglich auf die Anreicherung der schweren Sauerstoffisotope zurückgeführt werden kann.

%A: das „prozentuale Austauschmass“, d.h. das prozentuale Verhältnis der wirklich gefundenen Dichteabnahme ($\Delta s_a - \Delta s_e$) des schweren Wassers nach der Austauschreaktion gegen den theoretischen Wert, der sich beim vollständigen Austausch ergeben würde.

M: Gewichtsmenge des zum Versuch verwendeten Katalysators.

Das zu jedem Versuch benutzte Reaktionsgasgemisch besitzt, wie üblich, die Zusammensetzung von $O_2:H_2O = 2:1$ und das im Katalysatorrohr beschickte Kupferoxyd wird bei jedem einzelnen Versuch direkt vor dem Beginn des Versuches immer bis auf etwa 800° unter Durchleitung des elektrolytischen Sauerstoffgases einige Stunden lang erhitzt.

Tabelle 1. CuO-I. $\Delta s_a = 54.2 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 34.5 \gamma$, $M = 15 \text{ g}$.

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
2	500	53.6	0.6	2
4	600	50.3	3.9	14
1	700	36.5	17.7	61
3	800	25.6	28.6	99

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{28.9} \times 100$$

Tabelle 2. CuO-II. $\Delta s_a = 54.2 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 34.5 \gamma$, $M = 9 \text{ g}$.

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
2	500	53.2	1.0	3
4	600	48.9	5.3	18
1	700	26.5	27.7	96
3	800	25.9	28.3	98

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{28.9} \times 100$$

Tabelle 3. CuO-III. $\Delta s_a = 54.2 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 34.5 \gamma$, $M = 15 \text{ g}$.

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
5	400	54.2	0.0	0
2	500	54.3	0.1	0
4	600	51.3	2.9	10
1	700	27.8	26.4	91
3	800	25.0	29.2	101

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{28.9} \times 100$$

Tabelle 4. CuO-IV. $\Delta s_a = 54.2 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 35.4 \gamma$, $M = 6.5 \text{ g}$.

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
5	400	53.6	0.6	2
2	500	53.4	0.8	3
4	600	43.0	11.2	39
1	700	25.0	29.2	101
3	800	24.8	29.4	102

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{28.9} \times 100$$

Tabelle 5. CuO-V. $\Delta s_a = 54.2 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 34.5 \gamma$, $M = 10 \text{ g}$.

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
7	400	52.8	1.4	5
2	500	38.9	15.3	53
5	500	40.7	13.5	47
4	600	28.6	25.6	89
6	600	27.3	26.9	93
1	700	25.0	29.2	101
3	800	24.3	29.9	103

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{28.9} \times 100$$

Tabelle 6. CuO-NaOH. $\Delta s_a = 54.2 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 34.5 \gamma$, $M = 15 \text{ g}$.

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
5	300	53.0	1.2	4
2	400	50.9	3.3	11
4	500	52.1	2.1	7(4)
1	600	27.9	26.3	91
3	700	23.9	30.3	105

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{28.9} \times 100$$

Tabelle 7. Bimsstein-NaOH. $\Delta s_a = 57.0 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 36.3 \gamma$, $M = 6 \text{ g}$.

Versuchsnr.	Temperatur °C	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
2	500	55.4	1.6	5
1	600	51.8	5.2	17
3	700	51.3	5.7	19

$$\%A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{30.3} \times 100$$

Diskussion der Ergebnisse. Aus den oben angegebenen Versuchsergebnissen 1 bis 7 werden die von 1 bis 5; die unter Verwendung der fünf Arten der präparativ reinen Kupferoxyde ausgeführt wurden, in untenstehender Abb. 1 graphisch wiedergegeben. Dabei werden auch die Versuchsergebnisse, die bei einem früheren Versuch unter Benutzung zweier Arten von Kupferoxyden gewonnen⁽⁵⁾ und in III. Mitteil. berichtet wurden, zum Vergleich durch punktierte Linien eingezeichnet. Aus dieser graphischen Darstellung lässt sich aber ohne weiteres ersehen, dass die %A-Temperatur-Kurven aller untersuchten Arten der Oxyde, ausgenommen die des letzten Oxyds CuO-V, sehr nahe zueinander liegen: die charakteristische Temperatur $t(10\%)$ der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Arten der Oxyde, CuO-I bis CuO-IV, liegen etwa zwischen 550° und 600° und die der früher untersuchten beiden Arten der Oxyde liegen auch nicht viel weiter von diesem Temperaturgebiet. Der eventuell erkennbare kleine Unterschied der katalytischen Wirksamkeit zwischen

(4) Dieses abnorm kleine %A von Versuchsnr. 4 kann vielleicht dadurch erklärt werden, dass ein Teil des an der Oberfläche des Kupferoxyds anhaftenden Natriumhydroxyds aus irgend einem Grund verloren geht.

(5) Das eine Kupferoxyd, das damals CuO-I genannt wurde, ist nichts anders als das „Kupferoxyd drahtförmig“ von Merck, das aber vor der Benutzung im Sauerstoffstrom bis auf 700° bis 800° über Nacht erhitzt wurde. Das andere Oxyd, das damals CuO-II genannt wurde, wird dagegen aus demselben käuflichen Präparat wie CuO-I dadurch bereitet, dass man dies, nachdem es zunächst mittels Wasserstoffgases vollständig bis zu Kupfer reduziert worden ist, wieder durch Erhitzung im Sauerstoffstrom bis zum Oxyd verwandelt (Näheres darüber vgl. dies Bulletin, 13 (1938), 658).

den betreffenden Arten der Oxyde⁽⁶⁾ kann auf die verschiedene Oberflächenbeschaffenheit bzw. Oberflächengröße zurückgeführt werden,⁽⁷⁾ weil das in dem vorliegenden Versuch benutzte CuO-I drahtförmig, CuO-III feinkörnig, CuO-II und CuO-IV beide pulverförmig waren und die zu jedem Versuch benutzte Menge des Oxyds bei dem vorliegenden Versuch 7 bis 15 g während sie beim früheren Versuch (punktierter Linien I' und II' in Abb. 1!) etwa 65 g beträgt.

Gegen diese Übereinstimmung der katalytischen Wirksamkeit der ersten vier Arten der Oxyde, CuO-I bis CuO-IV, die in dem vorliegenden Versuch untersucht wurden, zeigt das zuletzt untersuchte Oxyd, CuO-V, das ebenfalls präparatisch als reines Kupferoxyd angesehen werden kann, viel höhere Wirksamkeit als die anderen Arten der Oxyde: die charakteristische Temperatur $t(10\%)$ dieses letzteren Oxyds CuO-V liegt sogar um 100° bis 150° niedriger als die anderen (vgl. Abb. 1). Diese grosse

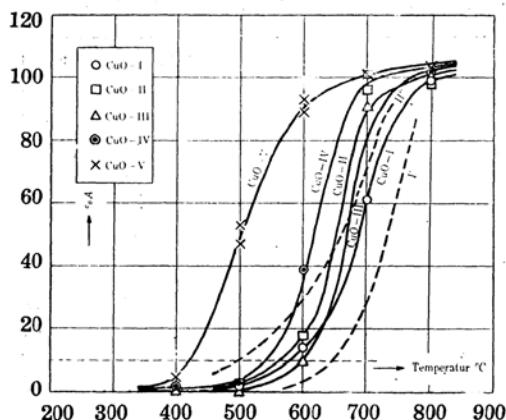


Abb. 1. Die Abhängigkeit des Austauschmasses von der Temperatur (CuO-I bis CuO-V).

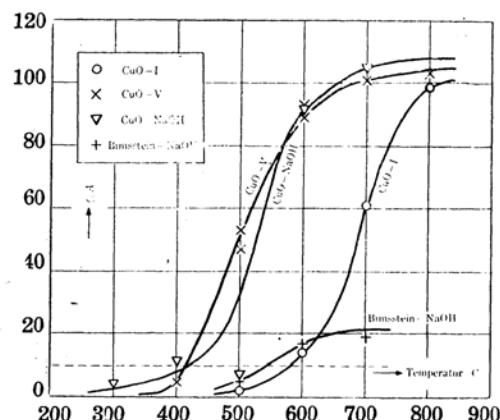


Abb. 2. Die Abhängigkeit des Austauschmasses von der Temperatur (CuO-I, CuO-V, CuO-NaOH und Bimsstein-NaOH).

Diskrepanz der katalytischen Wirksamkeit zwischen den präparatisch als gleich reines Kupferoxyd anzusehenden Katalysatoren, die uns an den ähnlichen Unterschied zwischen den früher untersuchten beiden Arten der Zinnoxyde erinnern lässt, legt uns die Annahme nahe, dass es sich dabei um die mischkatalytische Wirkung handelt, die von der bei der Herstellung des in Rede kommenden Oxyds CuO-V benutzten Natronlauge herrührt. Aus diesem Grunde wird in der nebenstehenden Abb. 2 die %A-Temperatur-Kurve dieses letzteren Oxyds CuO-V mit der von CuO-

(6) Aus den %A-Temperatur-Kurven in Abb. 1 ergibt sich, dass die charakteristische Temperatur $t(10\%)$ von CuO-III = 600°, die von CuO-I = 580°, die von CuO-II = 560° und die von CuO-IV = 550° ist; die katalytische Wirksamkeit der einzelnen Arten der Oxyde nimmt nämlich in dieser Reihe allmählich zu.

(7) Je grösser die Oberfläche des angegebenen Katalysators wird, desto schneller muss die katalytische Austauschreaktion verlaufen. Dazu kommt aber noch die Möglichkeit, dass die störende Austauschreaktion zwischen schwerem Wasserdampf in der Gasphase und dem an der Oberfläche des Katalysators in minimaler Menge zurückhaltenden Sauerstoff bzw. Wasserdampf mit zunehmender Oberflächengröße des Katalysators mehr in den Vordergrund tritt.

NaOH verglichen, das bei seiner Herstellung absichtlich mit einer kleiner Menge von NaOH versetzt worden ist. Die Abb. zeigt uns aber deutlich, dass die katalytische Austauschreaktion an der Oberfläche dieser beiden Arten der Katalysatoren fast gleich leicht stattfindet: die charakteristische Temperatur $t(10\%)$ beider Arten der Oxyde liegt sehr nahe nebeneinander. Aus diesem Ergebnisse wird deshalb zwanglos geschlossen, dass die enorm hohe Wirksamkeit von CuO-V wie erwartet vom Natriumhydroxyd herrührt, das bei der Herstellung des genannten Oxyds verwendet aber daraus nicht vollständig befreit worden war. Dabei können wir aber nicht ohne weiteres entscheiden, ob es sich um die direkte Wirkung des Natriumhydroxyds allein handelt oder ob irgendwelche von seinen Abarten, wie z.B. Natriumsalze d.h. Natriumionen eine Rolle spielen. Jedoch können wir in jedem Fall aus dem Versuchsergebnis, das unter Benutzung des mit Natriumhydroxyd getränkten Bimssteins gewonnen wurde, wohl schliessen, dass das Natriumhydroxyd auch in sehr verdünntem Zustand ziemlich starke katalytische Wirkung ausübt; die Kurve Bimsstein-NaOH in Abb. 2 zeigt, dass der Bimsstein, der an sich selbst fast keine katalytische Wirkung für die in Rede kommende Austauschreaktion besitzt (vgl. II. Mitteil.), fast ebenso gut wirksam wie das reine Kupferoxyd wird, wenn man den ersten mit verdünnter Natronlauge behandelt.⁽⁸⁾ Das oben angegebene CuO-NaOH wird ebenfalls mit Natronlauge von derselben Konzentration wie diese behandelt. Aber trotzdem ergibt die katalytische Wirksamkeit dieses Oxyds CuO-NaOH ebenso wie CuO-V, dass sie nicht nur die des reinen Kupferoxyds (d.h. von CuO-I bis CuO-IV) sondern auch die des NaOH-tragenden Bimssteins übertrifft. Dieser Befund legt uns deshalb die Annahme nahe, dass man durch die oben angegebene abnorm hohe Wirksamkeit des durch Natriumhydroxyd absichtlich (CuO-NaOH) bzw. unbewusst (CuO-V) verunreinigten Kupferoxyds mit einer mischkatalytischen Wirkung des Kupferoxyds und Natriumhydroxyds zu rechnen hat.

Den merklichen Unterschied der katalytischen Wirksamkeit, der oft zwischen den Arten der Katalysatoren gefunden wurde, die chemisch miteinander identisch sind aber auf verschiedene Weise hergestellt wurden, wie z.B. SnO₂-I und SnO₂-II, haben wir uns auch höchstwahrscheinlich aus demselben Grund wie oben, d.h. durch die mischkatalytischen Wirkung der unbewusst eingetretenen minimalen Mengen Verunreinigungen zu erklären. Aber anderseits können wir aus den Versuchsergebnissen mit den ersten vier Arten der Kupferoxyde CuO-I bis CuO-IV zwanglos zu dem Schluss kommen, dass der chemisch identische Katalysator ohne Unterschied seiner Herstellungsmethode und äußerlichen Beschaffenheit immer fast gleich hohe katalytische Wirksamkeit zeigt, so lange als er nicht nur als chemisch sondern auch katalytisch rein angesehen werden kann. Die früher gefundene Gleichheit der katalytischen Wirksamkeit der beiden Arten der Chromoxyde Cr₂O₃-I und Cr₂O₃-II, die auf verschiedene Weisen hergestellt wurden, gehört auch zu diesem letzteren Fall.

(8) Der verhältnismässig niedrige Wert von %A, das mit Bimsstein-NaOH bei 700° gefunden wurde (vgl. Tabelle 7 VersuchsNr. 3), kann eventuell aus demselben Grund wie beim Versuch Nr. 4 mit CuO-NaOH bei 500° (in Tabelle 6), d.h. durch das Verlorengehen eines Teils von NaOH erklärt werden (vgl. Fussnote (4)).

Herrn Prof. T. Titani möchte ich für sein warmes Interesse an dieser Arbeit ergebenst danken. Der Nippon Gakuzyutu-Sinkōkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) sowie der Hattori-Hōkōkai (der Hattori-Stiftung), die durch Gewährung des Stipendiums die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht haben, bin ich auch zu grossem Dank verpflichtet.

*Osaka-Teikoku-Daigaku Rigaku-bu
Kagaku-Kyositu
(Chemisches Institut der wissenschaftlichen
Fakultät der Kaiserlichen Universität Osaka).*
