

Katalytische Oxydation des Kohlenoxyds mittels schweren Sauerstoffs an der Oberfläche des Kupferoxyds. (Auszug).⁽¹⁾

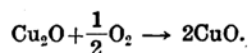
Von Toshizo TITANI, Sigeo NAKATA und Akira KANOME.

(Eingegangen am 24 April, 1942.)

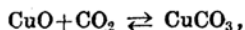
Inhaltsübersicht. Die katalytische Oxydation des Kohlenoxyds an der Oberfläche des Kupferoxyds wird unter Benutzung des schweren Sauerstoffs als "Spürer" untersucht. Der Versuch ergab,

(1) dass die Oxydation, unter den benutzten Versuchsbedingungen, von etwa 150° ab lebhaft stattzufinden beginnt und oberhalb etwa 400° das Kohlenoxyd praktisch vollständig bis zum Kohlendioxyd oxydiert wird.

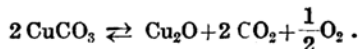
(2) Dabei wird die Reaktion durch die abwechselnde Reduktion und Oxydation des Kupferoxyds mittels des Kohlenoxyds und Sauerstoffgases nach dem Schema ausgeführt:



(3) Überschreitet aber die Temperatur etwa 400°, so tritt die Reaktion ein:



(4) und oberhalb etwa 500° verläuft daneben auch die Reaktion:



Um über den Mechanismus der katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds mittels gasförmigen Sauerstoffs an der Oberfläche des Kupferoxyds Kenntnis zu gewinnen, wird die Reaktion unter Benutzung des an schweren Isotope angereicherten Sauerstoffs untersucht. Die dabei benutzte Apparatur ist im grossen und ganzen dieselbe wie die von einem von uns früher beschrieben wurde⁽²⁾, und die ganzen Versuche können zweckmässig in vier Teile abgeteilt werden: (1) die Bestimmung des Oxydationsgrades des Kohlenoxyds in Abhängigkeit von der Temperatur, (2) die Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Kupferoxyd, die mit der Oxydation des Kohlenoxyds stattfindet, (3) die Austauschreaktion der O-Atome zwischen dem Reaktionsprodukt, d.h. Kohlendioxyd und Kupferoxyd und (4) die Austauschreaktion der O-Atome zwischen dem Sauerstoffgas und dem Kohlendioxyd an der Oberfläche des Kupferoxyds.

Versuch 1. Die Bestimmung des Oxydationsgrades des Kohlenoxyds in Abhängigkeit von der Temperatur. Das aus etwa 50 g. fein granuliertem Kupfer von Merck und Bombensauerstoff (elektrolytischem Sauerstoff!) hergestellte Kupferoxyd wird in einem Katalysatorrohr auf verschiedene

(1) *J. Chem. Soc. Japan*, **63** (1942), 36, 41.

(2) S. Nakata und N. Morita, *dies Bulletin*, **16** (1941), 463.

Temperatur erhitzt und darüber wird das Reaktionsgasgemisch aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und Sauerstoffgas mit der konstanten Geschwindigkeit von 48 ccm pro Min. geleitet. Das Katalysatorrohr wird aus Pyrexglas konstruiert und besitzt 30 cm. Länge und 2 cm. I.W. Das aus Dem Rohr herauskommende Gas wird auf übliche Weise nach seinem Gehalt an Kohlenoxyd analysiert und der Oxydationsgrad des letzteren gemäss der Gl. berechnet:

$$\text{Oxydationsgrad} = \frac{\text{oxydierte Menge von CO}}{\text{verwendete Menge von CO}} \times 100.$$

Tabelle 1 und Kurve I in der unten angegebenen Abb. gibt einige Messresultate wieder. Dabei darf man aber keine grosse Genauigkeit der einzelnen Zahlenwerte beanspruchen, die insbesondere bei niedrigen

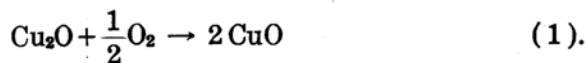
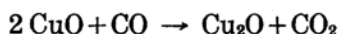
Tabelle 1. Oxydationsgrad des Kohlenoxyds in Abhängigkeit von der Temperatur.

| Temp. (°C) | Oxydationsgrad in %. | Temp. (°C) | Oxydationsgrad in %. |
|------------|----------------------|------------|----------------------|
| 100 | 1.2 | 250 | 81 |
| 140 | 3.1 | 280 | 88 |
| 160 | 5 | 300 | 92 |
| 180 | 21 | 350 | 98 |
| 200 | 58 | 380 | 100 |
| 220 | 68 | 400 | 100 |

Temperaturen gefunden wurden, weil der Oxydationsgrad wegen der grossen Wärmeentwicklung bei der Reaktion durch die Versuchsbedingungen stark beeinflusst wird. Aber in jedem Fall darf wohl geschlossen werden, dass die Oxydation von etwa 150° ab lebhaft stattzufinden be-

ginnt und oberhalb etwa 400° das Kohlenoxyd praktisch vollständig bis zu Kohlendioxyd oxydiert wird.

Versuch 2. Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Kupferoxyd, die mit der Oxydation des Kohlenoxyds stattfindet. Auf Grund der anderen ähnlichen Reaktionen wie z.B. der katalytischen Oxydation des Wasserstoffs an der Oberfläche des Kupferoxyds⁽³⁾ liegt die Annahme nahe, dass die in Rede kommende Reaktion durch die abwechselnde Reduktion und Oxydation des Kupferoxyds mittels des Kohlenoxyds und Sauerstoffgases nach dem Schema ausgeführt wird:



Verläuft aber die Reaktion wirklich nach diesem Schema, so ist durchaus möglich, dass die O-Atome des Kupferoxyds im Laufe der Reaktion gegen die des Sauerstoffs ausgetauscht werden. Um diese Möglichkeit experimentell zu bestätigen, werden im vorliegenden Versuch entweder die O-Atome im Sauerstoffgas oder die im Kupferoxyd mit schwerem Sauerstoff "labeliert" und ihre Wanderung während des Verlaufes der Reaktion

(3) J. Okayama, Z. Elektrochem., 34 (1928), 294.

analytisch verfolgt. Die dabei benutzten Versuchsbedingungen sowie die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Kupferoxyd, die mit der Oxydation des Kohlenoxyds stattfindet.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------|--------------------------------|--|
| Ver- suchs- nr. | Herstellung von CuO | | | Oxydation von CO | | | | Versuchs- dauer in Stdn. | D. Ü. von O ₂ nach dem Versuch in γ |
| | Menge von Cu in g | Menge von O ₂ in l | D. Ü. von O ₂ in γ | Menge von CO in l | Menge von O ₂ in l | D. Ü. von O ₂ in γ | Temp. (°C) | | |
| I | 250 | 9.0 | - 1 | 20 | 16 | +35 | 290-300 | 10 | + 5 |
| II | 250 | 7.5 | - 1 | 20 | 16 | +35 | 120-140 | 10 | + 4 |
| III | 250 | 7.0 | +35 | 25 | 20 | - 1 | 120-130 | 12 | +29 |

D. Ü. = Dichteüberschuss.

Bei Versuch I (vgl. Tabelle 2) wird 250 g. fein granuliertes Kupfer mittels Bombensauerstoffs (elektrolytischen Sauerstoffs), dessen Dichte, in der Form von Wasser gemessen, um 1 γ kleiner als gewöhnlicher Wassersauerstoff war, bis zu Kupferoxyd oxydiert. Dazu brauchten wir 9.0 l. Sauerstoffgas (vgl. Spalte 2 bis 4). Das so hergestellte Kupferoxyd wird nun in einem Katalysatorrohr auf 290° bis 300° möglichst konstant erhitzt und darüber wird das Reaktionsgasgemisch aus 20 l. Kohlenoxyd (aus Ameisensäure und konz. Schwefelsäure) und 16 l. schweren Sauerstoffgas, dessen Dichte, in der Form von Wasser gemessen, um 35 γ grösser als gewöhnlicher Wassersauerstoff war, mit der Geschwindigkeit von 62 ccm. pro. Min. geleitet (vgl. Spalte 5 bis 8). Nach der Beendigung des Versuchs, der etwa 10 Stunden dauerte (vgl. Spalte 9), wird der ganze Sauerstoff, der im Kupferoxyd chemisch verbunden ist, unter Benutzung des Bombenwasserstoffs bis zu Wasser rekombiniert. Die letzte 10. Spalte der Tabelle 4 gibt den Dichteüberschuss des Sauerstoffs im so rekombinierten Wasser gewöhnlichem Wassersauerstoff gegenüber an. Der Dichteüberschuss des Sauerstoffs im Kupferoxyd hat also vom anfänglichen -1 γ (vgl. Spalte 4) bis auf +5 γ (vgl. Spalte 10) und folglich insgesamt um 6 γ zugenommen. Diese Zunahme des Dichteüberschusses d.h. des Gehaltes an O¹⁸ des im Kupferoxyd verbundenen Sauerstoffs muss offensichtlich auf die erwartete Austauschreaktion der O-Atome zwischen dem schweren Sauerstoffgas und dem Kupferoxyd zurückgeführt werden.

Versuch II in Tabelle 4 wird unter den ähnlichen Versuchsbedingungen wie Versuch I ausgeführt bis auf die Versuchstemperatur, die bei Versuch II um etwa 150° niedriger als bei Versuch I liegt (vgl. Spalte 9). In diesem Versuch II wird aber auch genau so wie bei Versuch I eine untrügliche Zunahme des Dichteüberschusses des Sauerstoffs im Kupferoxyd festgestellt. Beim letzten Versuch III wird nun im Gegensatz der beiden anderen Versuche das schwere Kupferoxyd unter Benutzung des schweren Sauerstoffs hergestellt und darüber wird das Gemisch aus Kohlenoxyd

und gewöhnlichem Bombensauerstoff (elektrolytischem Sauerstoff) mit derselben Geschwindigkeit wie bei den Versuchen I und II geleitet. Dieser Fall ergibt dementsprechend eine Abnahme des Dichteüberschusses des im Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs, wie aus dem Vergleich der Spalte 4 und 9 der letzten Horizontalreihe der Tabelle 4 ohne weiteres ersichtlich wird.

In jedem Fall wird also festgestellt, dass die O-Atome des Kupferoxyds im Laufe der katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds an seiner Oberfläche allmählich gegen die des Sauerstoffgases ausgetauscht werden. Da aber nach dem Versuch von Morita und Titani⁽⁴⁾ die O-Atome des festen Kupferoxyds bis zu ziemlich hohen Temperaturen (mindestens bis auf 900°!) nicht direkt gegen die des Sauerstoffgases ausgetauscht werden können, darf wohl geschlossen werden, dass die gefundene Austauschreaktion mit der katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds nach dem oben angegebenen Schema (1) ausgeführt wird. Eine einfache Rechnung zeigt, dass unter den benutzten Versuchsbedingungen die O-Atome des Kupferoxyds innerhalb zehn Stunden bis zur Tiefe von etwa 10^{-4} cm. gegen die des Sauerstoffgases ausgetauscht werden.

Versuch 3. Austauschreaktion der O-Atome zwischen Kohlendioxyd und Kupferoxyd. Nach den oben angegebenen Versuchen 1 und 2 wird das Kohlenoxyd gemäss des Mechanismus (1) praktisch vollständig bis zu Kohlendioxyd oxydiert, wenn die Reaktionstemperatur oberhalb von etwa 400° liegt. Da aber das so gebildete Kohlendioxyd saueren hingegen das Kupferoxyd basischen Charakter besitzt, können sich diese beiden Substanzen mindestens temporär miteinander verbinden:



Verläuft nun diese Reaktion nach beiden Seiten hin mit wohl messbarer Geschwindigkeit, so können die O-Atome des Kupferoxyds weiter gegen die des Kohlendioxyds ausgetauscht werden. Dass solch eine Austauschreaktion wirklich bei erhöhten Temperaturen stattfindet, wird dadurch bestätigt, dass der Gehalt an schwerem Sauerstoff des Kupferoxyds, das unter Benutzung des schweren Sauerstoffgases hergestellt worden ist, allmählich abnimmt, wenn darüber das gewöhnliche d.h. leichte Kohlendioxyd unter Erhitzung langsam geleitet wird. Zu diesem Zweck wird nämlich 150 g. Kupfer mit etwa 8 l. (30% der Theorie) schweren Sauerstoffgas (dessen Dichteüberschuss dem gewöhnlichen Wassersauerstoff gegenüber 35.2 γ beträgt) oxydiert und darüber wird eben das gleiche Volumen d.h. 8 l. gewöhnliches Kohlendioxyd (aus Marmor und Salzsäure) mit der Geschwindigkeit von 72 ccm. pro. Min. geleitet. Liegt dabei die Versuchstemperatur oberhalb etwa 400°, so zeigte sich eine untrügliche Abnahme des Dichteüberschusses des im Kupferoxyd verbundenen schweren Sauerstoffs, der nach der Beendigung des Versuchs durch die Reduktion mit Bombenwasserstoff in Form von Wasser sich wiedereinstellt. Die zweite Vertikalreihe der Tabelle 3 gibt diese Abnahme des Dichteüberschusses Δs des im Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs nach dem Versuch an.

(4) N. Morita und T. Titani, dies Bulletin, **13** (1938), 656.

Tabelle 3. Austauschreaktion
der O-Atome zwischen
Kohlendioxyd und
Kupferoxyd.

| Temp. (°C) | Δs in γ | % A |
|------------|------------------------|-----|
| 430 | 1.9 | 15 |
| 530 | 6.1 | 48 |
| 580 | 5.3 | 42 |
| 630 | 5.6 | 44 |

Diese Abnahme des Dichteüberschusses Δs des im Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs soll aber, wie aus einer einfachen Rechnung sich ergibt⁽⁵⁾, 12.6 γ betragen, wenn die benutzten Mengen Kohlendioxyd und Kupferoxyd ihre O-Atome gegeneinander vollständig austauschen würden. Das prozentuale Austauschmass %A, das in der letzten Spalte der Tabelle 3 angegeben ist, wird deshalb gemäss der Gl. berechnet:

$$\% A = \frac{\Delta s_{\text{gef.}}}{12.6} \times 100$$

und seine Temperaturabhängigkeit mit Kurve II in der nebenstehenden Abb. wiedergegeben.

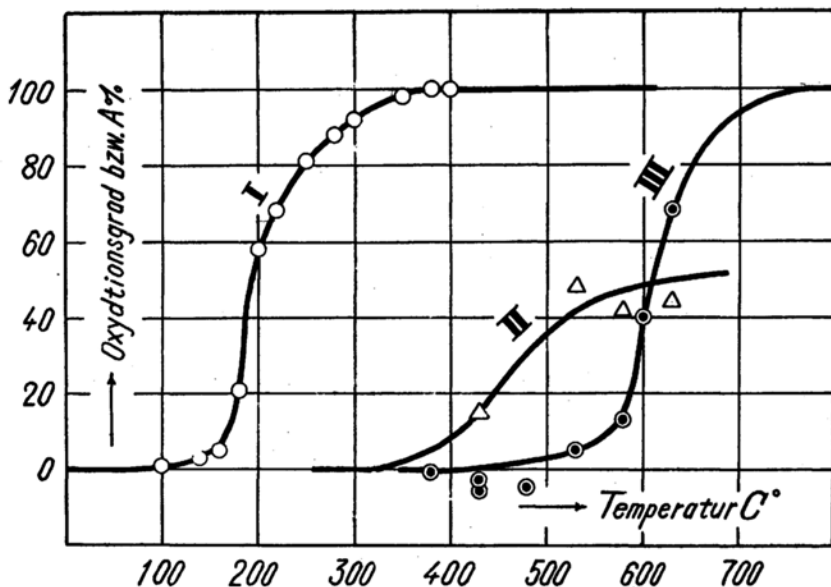


Abb. Temperaturabhängigkeit des Oxydationsgrades des Kohlenoxyds (I),
der Austauschreaktion zwischen Kohlendioxyd und Kupferoxyd (II)
und der zwischen Sauerstoffgas und Kohlendioxyd (III).

(5) Zur Herstellung des Kupferoxyds wurden 8 l. schweren Sauerstoffgases verbraucht und über das so hergestellte Kupferoxyd wurde eben das gleiche Volumen Kohlendioxyd geleitet. Da aber das benutzte schwere Sauerstoffgas um 35.2 γ , hingegen der Sauerstoff des mit gewöhnlichem Wasser im Austauschgleichgewicht befindlichen Kohlendioxyds bekanntlich um 10 γ , beide in der Form von Wasser gemessen, dichter als gewöhnlicher Wassersauerstoff ist, muss der Dichteüberschuss der beiden Arten Sauerstoff gleich $(35.2 + 10)/2 = 22.6 \gamma$ betragen, wenn die angegebenen Mengen Sauerstoff und Kohlendioxyd ihre O-Atome gegeneinander vollständig austauschen würden. Der Dichteüberschuss des im Kupferoxyd verbundenen Sauerstoffs nimmt also bei diesem vollständigen Austausch um $35.2 - 22.6 = 12.6 \gamma$ ab.

Die Austauschreaktion zwischen Kohlendioxyd und Kupferoxyd findet also von etwa 400° an ziemlich lebhaft statt. Das dabei gefundene prozentuale Austauschmass %A erreicht doch auch bei hohen Temperaturen kaum 100%, d.h. das Austauschgleichgewicht wird kaum erreicht. Dieses letztere Ergebnis kann aber durch die Annahme wohl erklärt werden, dass die Geschwindigkeit der in Rede kommenden Austauschreaktion durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs im festen Kupferoxyd bedingt wird.

Versuch 4. Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Kohlendioxyd an der Oberfläche des Kupferoxyds. Bei diesem Versuch wird zunächst das Reaktionsgasgemisch aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und schwerem Sauerstoffgas, dessen Dichteüberschuss dem gewöhnlichen Wassersauerstoff gegenüber 35.2 γ beträgt, über das aus gewöhnlichem Bombensauerstoff hergestellte Kupferoxyd geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches beträgt 48 ccm. pro. Min. und die Versuchstemperatur liegt bei 380° und 430°. Da aber unter diesen Versuchsbedingungen das Kohlenoxyd, wie aus Versuch 1 ersichtlich wird, praktisch vollständig oxydiert wird, bleibt gerade die Hälfte der benutzten Mengen Sauerstoffgas nicht reagiert übrig. Dieses übrig gebliebene Sauerstoffgas wird nun, nachdem es vom zu gleicher Zeit gebildeten Kohlendioxyd abgetrennt worden ist, mittels des Bombenwasserstoffs bis zu Wasser verbrannt und der Dichteüberschuss des so gewonnenen Wassers (dem gewöhnlichen Wasser gegenüber) mit dem Wasser verglichen, das zur Kontrolle aus demselben Sauerstoffgas und Bombenwasserstoff ohne weiteres d.h. ohne Reaktion mit Kohlenoxyd hergestellt wird. Der Versuch ergab, dass diese beiden Arten des Wassers innerhalb des Messfehlersbereiches (dem gewöhnlichen Wasser gegenüber) immer denselben Dichteüberschuss besitzt, so lange als die Versuchstemperatur unterhalb 430° liegt. Dies weist offensichtlich darauf hin, dass der Dichteüberschuss und folglich der O¹⁸-Gehalt des schweren Sauerstoffgases sogar nach der vollständigen Oxydation des Kohlenoxyds keine nennenswerte Änderung erleidet. Dieses Ergebnis erscheint jedoch im Lichte des oben angegebenen Versuchs 2 auf den ersten Blick merkwürdig, weil unter den angegebenen Versuchsbedingungen mindestens ein Teil der O-Atome des Sauerstoffgases, wie dort festgestellt wurde, gegen die des Kupferoxyds ausgetauscht werden müssen. Aber das ist kein Wunder, wenn man die Tatsache in Rechnung zieht, dass die im vorliegenden Versuch 4 benutzten Mengen Kupferoxyd viel weniger (fünf Mal so wenig) als die in Versuch 2 benutzten waren, obwohl die sonstigen Versuchsbedingungen d.h. die Zusammensetzung sowie die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches in beiden Fällen nicht stark verschieden sind. Unter den im vorliegenden Versuch 4 benutzten Versuchsbedingungen liegt also die Abnahme des Dichteüberschusses des Sauerstoffgases, die wegen der Austauschreaktion gegen Kupferoxyd bis zu einem gewissen Grad stattfinden soll, wohl unterhalb des Messfehlersbereiches. Auf die experimentale Tatsache, dass das Sauerstoffgas unterhalb etwa 900° seine O-Atome nicht direkt gegen die des Kupferoxyds austauscht, wird schon oben in Versuch 2 hingewiesen. Ebenso wenig wahrscheinlich werden die O-Atome des Sauerstoffgases direkt gegen die des Kohlen-

dioxyds ausgetauscht, so lange als die Temperatur nicht so hoch liegt. Würde deshalb irgendeine nennenswerte Abnahme des Dichteüberschusses des Sauerstoffgases unter den angegebenen Versuchsbedingungen ausfindig gemacht, so soll diese Abnahme vielmehr auf die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen dem Sauerstoffgas und Kohlendioxyd zurückgeführt werden, die an der Oberfläche des Kupferoxyds stattfindet. Solch eine katalytische Austauschreaktion wurde tatsächlich dabei gefunden, als das Gemisch aus gleichen Volumen schweren Sauerstoffgases und gewöhnlichen leichten Kohlendioxyds mit der oben angegebenen Strömungsgeschwindigkeit d.h. 48 ccm. pro. Min. über das auf 530° bis 630° erhitzte Kupferoxyd geleitet wurde, das aus 50 g. Kupfer und gewöhnlichem Bombensauerstoff dargestellt worden war. Die dabei gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt, wo die zweite Vertikalreihe Δs die Abnahme des Dichteüberschusses des Sauerstoffgases, das man nach dem Versuch durch die Reakombination mit Bombenwasserstoff als Wasser wiederbekam.

Tabelle 4. Die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoffgas und Kohlendioxyd.

| Temp. (°C) | Δs in γ | % A |
|------------|------------------------|-----|
| 430 | -0.7 | - 6 |
| 480 | -0.6 | - 5 |
| 530 | 0.6 | 5 |
| 580 | 1.7 | 13 |
| 600 | 5.0 | 40 |
| 630 | 8.6 | 68 |

Diese Abnahme des Dichteüberschusses des Sauerstoffgases soll aber, wie eine einfache Rechnung zeigt⁽⁶⁾, 12.6 γ betragen, wenn die verwendeten Mengen Sauerstoffgas und Kohlendioxyd ihre O-Atome gegeneinander vollständig austauschen würden. Das prozentuale Austauschmass %A, das in der letzten Spalte der Tabelle 4 angegeben ist, wird deshalb gemäss der Gl. berechnet:

$$\% A = \frac{\Delta s_{\text{gef.}}}{12.6} \times 100$$

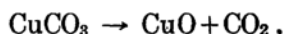
und seine Temperaturabhängigkeit mit Kurve III in der oben angegebenen Abb. wiedergegeben.

Die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen Kohlendioxyd und Sauerstoffgas an der Oberfläche des Kupferoxyds tritt also oberhalb etwa 550° ein und bei hohen Temperaturen kann sie sogar ziemlich leicht bis zum Austauschgleichgewicht verlaufen⁽⁷⁾. Als erster Schritt der Reaktion kommt nun die Bildung der Oberflächenverbindung zwischen Kohlendioxyd und Kupferoxyd in Frage, deren umkehrbare Bildung und

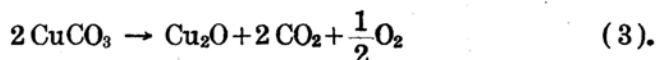
(6) Das benutzte Sauerstoffgas war um 35.2 γ , hingegen der Sauerstoff des mit gewöhnlichen Wasser im Austauschgleichgewicht befindlichen Kohlendioxyds um 10 γ , beide in der Form von Wasser gemessen, dichter als gewöhnlicher Wassersauerstoff. Da aber diese beiden Gase in gleichen Volumen, d.h. in Bezug auf Anzahl der O-Atome miteinander äquivalenten Mengen vermischt wurden, soll der Dichteüberschuss des Sauerstoffs in den beiden Gasen gleich $(35.2+10)/2=22.6$ γ betragen, wenn sie ihre O-Atome gegeneinander vollständig austauschen würden. Der Dichteüberschuss des Sauerstoffgases nimmt also beim vollständigen Austausch um $35.2-22.6=12.6$ γ ab.

(7) Diese verhältnismässig grosse Geschwindigkeit der Reaktion kann auch als eine Stütze für die Annahme aufgefasst werden, dass die in Rede kommende Austauschreaktion hauptsächlich zwischen Gasen stattfindet. Falls die Reaktion zwischen Gasen und festen Phasen verlief, würde die Geschwindigkeit der Reaktion nicht so gross sein können, wie dies z.B. beim letzten Versuch 4 der Fall war.

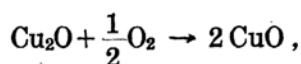
Zerlegung an der Oberfläche des erhitzten Kupferoxyds im letzten Versuch 4 festgestellt wurde. Verläuft aber der Zerfall der Verbindung, wie dabei angenommen wurde, ausschliesslich nach dem Schema:



so führt es wohl zum Austausch der O-Atome zwischen dem Kohlendioxyd und dem Kupferoxyd, nicht aber zu dem in Frage kommenden Austausch zwischen dem Kohlendioxyd und dem Sauerstoffgas. Um die letztere Reaktion zu erklären, muss deshalb angenommen werden, dass beim Temperaturbereich, wo die in Rede kommende Austauschreaktion merklich stattfindet, mindestens ein Teil der Dissoziation auch nach dem Schema verläuft:



Verläuft diese Reaktion nach beiden Seiten hin mit wohl messbarer Geschwindigkeit oder, was noch wahrscheinlicher ist, wird das in Reaktion (3) gebildete Kupferoxydul durch das Sauerstoffgas wieder bis zu Kupferoxyd oxydiert:

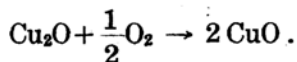
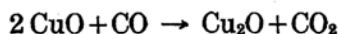


so entsteht die Möglichkeit, dass die O-Atome des Kohlendioxyds und Sauerstoffgases dadurch ihre Plätze gegeneinander wechseln. Kurve III in der oben angegebenen Abb. gibt also die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktion (3) wieder.

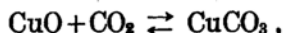
Zusammenfassung.

Die in den vorliegenden Versuchen 1 bis 4 gefundenen Tatsachen können kurz wie folgt zusammengefasst werden.

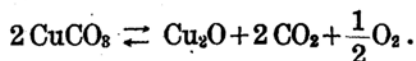
(1) Die katalytische Oxydation des Kohlenoxyds mittels gasförmigen Sauerstoffs an der Oberfläche des Kupferoxyds wird durch die abwechselnde Reduktion und Oxydation des Kupferoxyds mit Kohlenoxyd und Sauerstoffgas ausgeführt:



(2) Überschreitet die Temperatur etwa 400°, so tritt die Reaktion zwischen dem Kupferoxyd und dem primär gebildeten Kohlendioxyd ein:



(3) und oberhalb etwa 550° verläuft daneben auch die Reaktion:



Zum Schluss möchten wir der Nippon Gakujutsu Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeit)

sowie der Hattori Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit unseren besten Dank aussprechen.

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

und

Siomi Rikagaku Kenkyusho
(*Siomi Institut für physikalische und chemische Forschung*)
