

185. K. A. Hofmann: Oxydierbarkeit von Kohlenoxyd in Berührung mit Kupfer.

[Mittel. aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. April 1918.)

In Fortsetzung¹⁾ der Suche nach einem Mittel, um Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur zu oxydieren, wurde gefunden, daß hydratisches Kupferoxyd in Gegenwart von Alkalilauge das Kohlenoxyd in Carbonat überführt. Doch war die Reaktionsgeschwindigkeit gering. Ein Zusatz von Platinmetallen, insbesondere von Iridium, wirkte zwar günstig und steigerte in einer mit oxydierten Kupferdrahtrollen gefüllten Hempel-Pipette die Absorption von Kohlenoxyd auf das Fünffache, nämlich von 1 ccm auf 5 ccm in 10 Minuten bei 100 ccm Gasvolumen. Aber auch dieser Wert bleibt noch weit zurück hinter den mit anderen Oxydationsmitteln (siehe loc. cit.) erzielten Ergebnissen. Indessen wurde beobachtet, daß im Laufe der Einwirkung von Kohlenoxyd auf das hydratische Kupferoxyd die Oxydation sich merklich beschleunigt, und zwar zunächst in dem Maße, wie sich dem Kupferoxyd infolge der Reduktion metallisches Kupfer beimengt. Dieses wirkt adsorbierend auf das gasförmige Kohlenoxyd und schafft so die Vorbedingung für die nachfolgende Oxydation. Von dieser Erkenntnis ausgehend, konnte weiterhin nachgewiesen werden, daß aus Kohlenoxyd-Luft-Gemischen an metallischem, mit Alkalilauge befeuchtem Kupfer das Kohlenoxyd zweibis dreimal so schnell oxydiert wird als an vorher fertig gebildetem Kupferoxyd von gleicher Oberfläche.

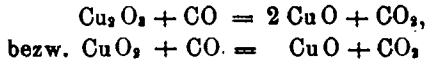
Diese Beobachtung bietet insofern Interesse, als sie einen Beitrag liefert zu dem wichtigen Kapitel der Sauerstoff-Übertragung von seiten autoxydabler Stoffe und zeigt, daß auch das verhältnismäßig wenig elektropositive Kupfer den molekularen Sauerstoff zunächst in superoxydischer Bindung aufnimmt, ähnlich wie dies von den stammverwandten Alkalimetallen bekannt ist.

Die hier erörterte Sauerstoff-Übertragung beruht nämlich nicht, wie man meinen sollte, auf der primären Bildung von Formiat aus Kohlenoxyd mit Alkalilauge und späterer Oxydation des Formiates²⁾ durch das Kupferoxyd, sondern auf der Entstehung eines Primär-

¹⁾ B. 49, 1650 [1916].

²⁾ Über die sehr langsame Oxydation von Formiaten und von Kohlenoxyd durch alkalische Kupferoxydlösung siehe Th. P. Raikow, Z. Ang. 30, 278 [1917].

Kupferoxydes von der Formel Cu_2O_3 , aq, vielleicht auch von CuO_2 , aq, das nach der Gleichung:



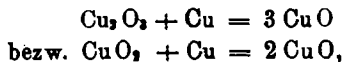
Kohlenoxyd oxydiert und dabei selbst zu dem viel weniger wirksamen sekundären Oxyd, nämlich dem Cuprioxyd, wird.

Daß Kupfer über das Cuprioxyd hinaus auch Peroxyde bilden kann, ist längst bekannt; aber es bedurfte hierfür stets der Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd oder Hypochlorit auf Kupferhydroxyd, wogegen die hier in Rede stehende Bildung von Kupfersuperoxyd aus molekularem Sauerstoff und Kupfermetall in Gegenwart von Ätzalkali neu ist.

Durch Einwirkung von Hydroperoxyd auf eine wäßrige Suspension von Kupferhydroxyd erhielt L. Moser ¹⁾ ein dunkelbraunes krystallines Produkt $\text{CuO}_2, \text{H}_2\text{O}$, das im feuchten Zustande schnell in Kupferoxyd und Sauerstoff zerfällt. Dieselbe Zusammensetzung hat das von P. Jannasch ²⁾ aus alkalischer Kupferoxydlösung mittels Wasserstoffsuperoxyds gefällte Peroxyd. Auch E. Müller ³⁾ beobachtete bei der Einwirkung von Hypochlorit oder Hypobromit auf alkalische Kupferhydroxydlösungen die Entstehung eines ledergelben Superoxydes. Wird Kupfer in starker Natronlauge anodisch ⁴⁾ polarisiert, so nimmt das zuerst gebildete Kupferhydroxyd eine gelbe Farbe an, die von einem Kupfersuperoxyd herrührt, das mindestens den der Formel Cu_2O_3 entsprechenden Sauerstoffgehalt besitzt und sich bei Unterbrechung des Stromes unter Sauerstoff-Entwicklung in Kupferhydroxyd verwandelt.

Wahrscheinlich beruht auch die von Schönbein ⁵⁾ zuerst gemachte Beobachtung, daß beim Schütteln von metallischem Kupfer mit Sauerstoff und Ammoniakwasser das Ammoniak teilweise zu Nitrit und Nitrat oxydiert wird, auf primärer Bildung eines Kupfersuperoxydes von hohem Oxydationspotential.

Wie schon die vorhin zitierten Literaturstellen erkennen lassen, ist das Kupfersuperoxyd sehr unbeständig, und es ist demnach auch nicht zu erwarten, daß seine Existenz auf dem im wesentlichen aus metallischem Kupfer bestehenden Kontakt lange dauern wird. Es muß sich mit dem Metall bald zu beständigem hydratischem Kupferoxyd umsetzen nach:



¹⁾ Z. a. Ch. 54, 121. ²⁾ B. 45, 598 [1912]. ³⁾ Z. a. Ch. 54, 417.

⁴⁾ F. Foerster, Elektrochemie, 2. Auflage, S. 287 [1915].

⁵⁾ Akad. d. Wiss. Berlin, 1856, 580; C. 1857, I 62.

sofern sein wirksamer Sauerstoff nicht anderweitig zu Oxydationen verbraucht wird. Immerhin kann man 30—40 Minuten nach erfolgter Luftbedeckung der Kupferoberfläche noch eine gesteigerte Oxydationsgeschwindigkeit des Kohlenoxydgases beobachten; dann aber wird der stationäre Zustand des Kupferoxydhydrates erreicht.

Die Wirksamkeit des Primär-Kupferoxydes gegenüber dem Kohlenoxyd ist der des Kupferoxydhydrates um mehr als das Doppelte überlegen.

Ein spurenweiser Zusatz von Iridium zu dem Kupferkontakt ändert zwar nicht die oxydierende Kraft des Primäroxides, beschleunigt aber durch verstärkte Adsorption die Anlagerung des Kohlenoxydes und damit dessen Oxydation sowohl durch das Primäroxid als auch durch das sekundär entstandene Kupferhydroxyd.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten von Wasserstoff im Vergleich mit Kohlenoxyd unter den hier zu schildernden Bedingungen. Während dieser sonst¹⁾ der Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur viel zugänglicher ist als das auffallend träge Kohlenoxyd, wird er am alkalischen Kupferkontakt nur mit $\frac{1}{10}$, in Gegenwart von Spuren Iridium mit $\frac{1}{50}$ der für Kohlenoxyd gültigen Geschwindigkeit oxydiert. Diese vergleichsweise Trägheit des Wasserstoffs kann nicht an einer Verschiedenheit der Oxydations- bzw. Reduktionspotentiale liegen, sondern nur an der sehr geringen Fähigkeit des Kupferkontaktes, den molekularen Wasserstoff zu adsorbieren. Kupfer hat eine spezifische Affinität zum Kohlenoxyd, fast keine zum Wasserstoff, wie dies auch aus der Vereinigungsfähigkeit von Kupferoxydulsalzen mit Kohlenoxyd und aus der Unbeständigkeit von Kupferwasserstoff²⁾ folgt.

Versuche.

Um möglichst einfache, der gebräuchlichen Gasanalyse entsprechende Bedingungen zu haben, wurden Hempelsche Gaspipetten mit Rollen aus Kupferdrahtnetz größtenteils angefüllt und als Sperrflüssigkeit 15-proz. Kalilauge verwendet, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Konzentration der Lauge keinen erheblichen Einfluß auf die hier zu beobachtende Wirksamkeit ausübt. Die Messung des Gasvolumens geschah in einer angeschlossenen Hempel-Bürette über 5—10-proz. Kalilauge. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Abnahme des Gasvolumens meist nach 10-Minuten-langem Verweilen über dem Kontakt bestimmt; sie wird im Folgenden einfach mit G_{10}

¹⁾ cf. K. A. Hofmann, B. 48, 1585 [1915] und 49, 1650 [1916].

²⁾ cf. das Verhalten von schwefelsaurer Kupfervitriollösung gegen unterphosphorige Säure.

bezeichnet werden. Das Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure mit Schwefelsäure entwickelt und über Pyrogallol-Alkalilauge von Sauerstoff befreit.

1. Versuche mit reinem Kupfer-Alkali-Kontakt.

Solange das Kupfer noch nicht mit Sauerstoff beladen worden ist, wird Kohlenoxyd mit einer Geschwindigkeit von nur 0.1–0.2 ccm in 10 Minuten aufgenommen, so daß diese Absorption bei den folgenden Ergebnissen nicht in Betracht kommt. Sie rührt teilweise davon her, daß Sauerstoff an dem gegen die Luft offenen Ende der Pipette in die Alkalilauge eindringt und von da aus durch Diffusion schließlich zum Kupfer gelangt, wodurch dieses fähig wird, Kohlenoxyd zu oxydieren. Die Bildung von ameisen-saurem Salz, wie sie bekanntlich von 180° an sehr schnell erfolgt, findet bei Zimmertemperatur nicht in merklicher Weise statt; denn selbst nach langem Gebrauch konnte im Inhalt der Pipetten nur sehr wenig Formiat nachgewiesen werden.

Treibt man Luft in die Pipette, so bedeckt sich das Kupfer schnell mit einer dunklen Schicht von Oxyden, die bei nachfolgender Beladung mit Kohlenoxyd allmählich wieder in glänzendes, hellrotes Kupfer übergeht. Wiederholt man diese Behandlung, so wird die Oberfläche der Kupferdrahtnetzrollen aufgelockert und damit wirksamer, erreicht aber bald eine endgültige Beschaffenheit.

In diesem Zustande ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Luft konstant und beträgt in je 10 aufeinander folgenden Minuten bei 100 ccm Anfangsvolumen $G_{10} = 12.4 \mid 3.7 \mid 1.9 \mid 0.9$ bei 23°. Da die Oberfläche des Kupferkontaktes hierfür ausschlaggebend wirkt, gilt dieser Wert nur für eine bestimmte Pipette, er bleibt aber, wie erwähnt, konstant und gestattet so den direkten Vergleich mit Gasen von anderer Zusammensetzung.

Wiederholt man die Luftbeladung, so sinkt die Geschwindigkeit, weil die Sauerstoff aufnehmende Kupferfläche mehr und mehr vom Kupferoxyd bedeckt wird.

Der so wiederholt oxydierte Kontakt oxydiert reines Kohlenoxyd bei 100 ccm Anfangsvolumen

$$\text{mit } G_{10} = 0.1 \mid 0.1 \mid 0.3 \mid 0.5$$

und bei Wiederholung

$$\text{mit } G_{10} = 0.9 \mid 1.2 \mid 1.3 \mid 1.4,$$

er wird also zunehmend wirksamer, woraus folgt, daß nicht das Kupferoxyd allein, sondern dieses in Gegenwart von metallischem Kupfer oder von Kupferoxydul die Oxydation von Kohlenoxyd bewirkt. Nur das Kupfermetall oder das Kupferoxydul sind fähig, Kohlenoxyd so stark zu adsorbieren, daß dieses vom Oxyd mit merklicher Geschwindigkeit oxydiert werden kann. Dabei geht das Kohlen-

oxyd einfach in Kohlensäure bezw. Carbonat über, ohne daß Oxalsäure¹⁾ entsteht.

Die absolute Menge von Kupferoxyd kommt hierbei zunächst nicht zur Geltung, da die Oberfläche allein wirksam ist. Es genügt deshalb schon die Aufnahme von nur 8—20 ccm Sauerstoff, um Kohlenoxyd mit zunächst konstanter Geschwindigkeit zu oxydieren:

$$G_{10} = 1.3 \mid 1.6 \mid 1.6 \mid 1.6.$$

Oxydiert man den Kupferkontakt mit 100 ccm Luft während 30 Minuten und läßt gleich darnach das Kohlenoxyd wirken, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit merklich größer, nämlich:

$$G_{10} = 2.1 \mid 2.2 \mid 2.1.$$

Das vom Luftsauerstoff auf dem Kupfer erzeugte Oxyd ist demnach bald nach seiner Entstehung wirksamer als später. Dies führt zur Annahme eines höheren Primäroxyds von stärkerer Oxydationskraft, das mit dem darunter liegenden Kupfer bald in das niedrigere, minder wirksame hydratische Cuprioxyd übergeht.

Demgemäß wird die Oxydation von Kohlenoxyd sehr wesentlich beschleunigt, wenn dieses gleichzeitig mit dem Sauerstoff auf den Kupferkontakt trifft, vorausgesetzt, daß dieser vorher durch längere Beladung mit Kohlenoxyd vollständig reduziert worden ist, da anderenfalls, z. B. nach vorangegangener Luftbeladung, die Oberfläche mit dem sekundären Cuprioxyd bedeckt ist, das zum Unterschied von metallischem Kupfer mit dem Sauerstoff kein Primäroxyd mehr bilden kann.

So beträgt für ein Gemisch aus 20.6 ccm Sauerstoff und 79.4 ccm Kohlenoxyd die Geschwindigkeit:

$$G_{10} = 16.0 \mid 5.8 \mid 3.7 \mid 2.5,$$

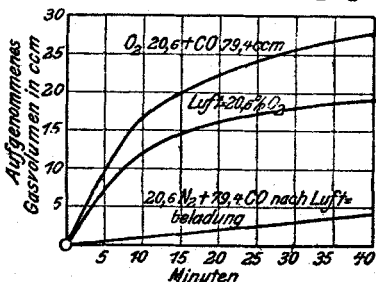
sie ist demnach um $16.0 - (12.4 + 1.3) = 2.3$ größer als die Summe der Geschwindigkeiten, mit denen der Sauerstoff gleicher Konzentration vom Kupfer und das Kohlenoxyd gleicher Konzentration vom fertigen Cuprioxyd aufgenommen werden.

Diese Überlegenheit kann nur durch die Annahme erklärt werden, daß dem trägeren Cuprioxyd ein wirksameres Primäroxyd vorausgeht.

Am besten lassen sich diese Ergebnisse durch die Zeichnung auf S. 1339 ausdrücken.

¹⁾ Borchers beobachtete, daß Kohlenoxyd von saurer Cuprichloridlösung größtentheils zu Oxalsäure oxydiert wird; Z. El. Ch. 1897, 42 ff.

Die Aufnahme von 20.6 N₂ + 79.4 CO nach Luftbeladung gibt an, wieviel ccm Kohlenoxyd bei dem jeweiligen Volumenstand der beiden oberen Kurven vom sekundären Cuprioxyd oxydiert worden sind. Sie berücksichtigt also die mit der Absorption verbundene Verkleinerung der Kontaktfläche. Die beiden oberen Kurven sind direkt aus den Messungen eingesetzt.



Es sind demnach aufgenommen worden nach:

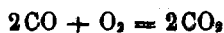
Tabelle I.

2.5 Min.:	3.9 ccm O ₂	1.0 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 0.3 ccm, vom Primäroxid oxydiert 0.7 ccm
5 » :	6.7 » O ₂	1.6 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 0.5 ccm, vom Primäroxid oxydiert 1.1 ccm
10 » :	12.3 » O ₂	3.7 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 1.25 ccm, vom Primäroxid oxydiert 2.45 ccm
20 » :	15.9 » O ₂	5.9 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 2.33 ccm, vom Primäroxid oxydiert 3.57 ccm
30 » :	17.8 » O ₂	7.6 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 3.33 ccm, vom Primäroxid oxydiert 4.27 ccm
40 » :	18.6 » O ₂	9.3 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 4.33 ccm, vom Primäroxid oxydiert 4.97 ccm
50 » :	20.0 » O ₂	10.0 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 5.0 ccm, vom Primäroxid oxydiert 5.0 ccm

Wie durch besondere Versuche bestätigt wurde, ist die Geschwindigkeit, mit welcher der Sauerstoff aus Luft (20.6 ccm O₂ und 79.4 ccm N₂) aufgenommen wird, gleich der mit dem Gemisch von 20.6 ccm O₂ und 79.4 ccm CO erreichten, d. h. die Anwesenheit von Kohlenoxyd hat keinen Einfluß auf die Sauerstoff-Aufnahme durch das Kupfer.

Hieraus folgt, daß Kontaktvergiftungen, wie sie das Kohlenoxyd an den Platinmetallen auszuüben vermag, hier nicht stattfinden, und daß der Sauerstoff entsprechend seinem Partialdruck zunächst lediglich auf das metallische Kupfer oxydierend wirkt.

Diese vom Kohlenoxyd unabhängige Sauerstoff-Aufnahme findet zunächst 8-mal, später etwa 4-mal so schnell statt, wie die nachfolgende Oxydation des Kohlenoxyds durch das Primär- und Sekundär-Kupferoxyd zusammengenommen, wie die unter Berücksichtigung der Gleichung:



angestellten Berechnungen: $2 \times$ aufgenommenes Sauerstoff-Volumen¹⁾
: aufgenommenes Kohlenoxyd-Volumen zeigen:

nach 2.5 Minuten:	$2 \times 3.9 : 1.0 = 7.8$
» 5 »	$: 2 \times 6.7 : 1.6 = 8.4$
» 10 »	$: 2 \times 12.3 : 3.7 = 6.6$
» 20 »	$: 2 \times 15.9 : 5.9 = 5.4$
» 30 »	$: 2 \times 17.8 : 7.6 = 4.7$
» 40 »	$: 2 \times 18.6 : 9.3 = 4.$

Dieses System: reines Kupfer + Kalilauge ist demnach hinsichtlich der hier erörterten Reaktion insofern mangelhaft, als es zwar den Sauerstoff schnell aufnimmt, aber das Kohlenoxyd sehr viel (unter Berücksichtigung der Partialdrucke der Gase etwa 32-mal) langsamer oxydiert.

Um dies zu ändern, muß man ein Metall zusetzen, das die Adsorption von Kohlenoxyd und damit auch dessen Oxydation beschleunigt. Es wird sich weiter unten zeigen, daß Spuren von Iridium hierfür genügen.

Die Überlegenheit des Primär-Kupferoxydes gegenüber dem sekundär entstandenen wasserhaltigen Cuprioxyd ergibt sich aus dem Vergleich der Mengen Kohlenoxyd, die nach vorstehender Tabelle I in gleichen Zeiten von beiden Oxydationsmitteln verbraucht werden, nämlich:

2.5 Minuten CO am Primäroxid oxydiert,	
zu CO am Sekundäroxid oxydiert	$= 0.7 : 0.3 = 2.3$
5 Minuten CO am Primäroxid oxydiert,	
zu CO am Sekundäroxid oxydiert	$= 1.1 : 0.5 = 2.2$
10 Minuten CO am Primäroxid oxydiert,	
zu CO am Sekundäroxid oxydiert	$= 2.45 : 1.25 = 1.96$

In diesen ersten Zeiten der Reaktion ist von beiden Oxyden genügend Substanz vorhanden, um die Wirksamkeit vergleichen zu können, zumal da diese jedenfalls weit überwiegend von der gleichbleibenden Oberfläche und nicht von der absoluten Menge der Oxyde bedingt ist.

Daraus folgt, daß das Primäroxid des Kupfers reichlich doppelt so schnell auf das Kohlenoxyd oxydierend wirkt, als das sekundäre wasserhaltige Cuprioxyd.

Die Natur des sekundären Cuprioxids ergibt sich aus direktem chemischen Vergleich zu CuO, aq ; dagegen ist die des Primäroxids nur unter der Voraussetzung zu berechnen, daß die Einwirkung

¹⁾ Durch diese Multiplikation mit 2 wird die Anzahl der aufgenommenen Sauerstoffatome festgestellt, die bei ideal wirkendem Kontakt je 1 Kohlenoxydmolekül oxydieren könnten.

von Kohlenoxyd auf das Primäroxid so schnell erfolgt, daß nur auf diesem Wege das Sekundäroxid durch Reduktion entsteht, und daß nicht Zeit gegeben ist, um das Primäroxid mit dem metallischen Kupfer der Unterlage in Sekundäroxid umzuwandeln.

Durch Zugabe kleiner Mengen Iridium kann man diese Voraussetzung annähernd verwirklichen und die Zusammensetzung Cu_2O_3 , aq für das Primäroxid ableiten.

2. Versuche mit Kupfer-Iridium-Kontakt.

Um mit den vorausgehenden vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die vorhin beschriebenen Versuchsbedingungen genau innegehalten, nur kamen zu der 15-proz. Kalilauge in die Pipette 0.05 g Iridiumchlorür, das in Berührung mit dem Kupfer durch wiederholte Beladung mit Kohlenoxyd sich größtenteils auf dem Kontakt in reduzierter Form abschied. Nach öfterer Füllung mit Luft und Reduktion mittels Kohlenoxyds war für 100 ccm Luft in je 10 auf einander folgenden Minuten:

$$G_{10} = 16.5 \mid 2.3 \mid 0.8 \mid 0.4 \text{ bei } 23^\circ.$$

Wie der Vergleich mit den für reines Kupfer gültigen Werten:

$$G_{10} = 12.4 \mid 3.7 \mid 1.9 \mid 0.9 \text{ bei } 23^\circ$$

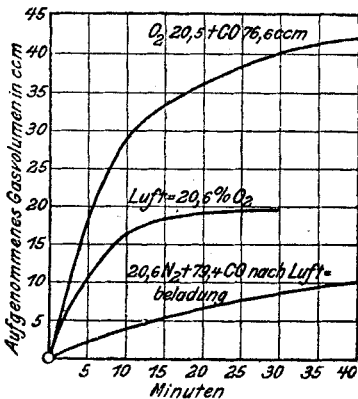
lehrt, wirkt der Zusatz von Iridium deutlich beschleunigend auf die Oxydation des Kupfers.

In viel stärkerem Grade wird aber durch das Iridium die oxydierende Wirksamkeit von Kupferoxyd gegenüber dem Kohlenoxyd erhöht. Nach wiederholter Luftbeladung wurde dieses bei 100 ccm Anfangsvolumen mit $G_{10} = 2.4 \mid 2.7 \mid 2.8 \mid 2.9$ bei 23° oxydiert, also mindestens 20-mal schneller als durch reines Kupferoxydhydrat (siehe weiter vorn).

Läßt man abermals Kohlenoxyd zu dem schon teilweise reduzierten Kontakt treten, so wird $G_{10} = 4.2 \mid 4.3 \mid 3.8 \mid 3.6$ bei 23° , woraus folgt, daß auch hier die Beimengung von Kupfer, bzw. von Kupferoxydul, zum Kupferoxyd dessen Wirksamkeit begünstigt infolge der erhöhten Adsorptionsfähigkeit des Systems für Kohlenoxyd.

Auch hier kommt nicht so sehr die absolute Menge des auf dem Kontakt befindlichen Kupferoxyds zur Geltung, als vielmehr die Oberfläche. Wenn der Kontakt durch Beladung mit Kohlenoxyd vollkommen reduziert worden ist, so genügt schon die Aufnahme von 12–20 ccm Sauerstoff, um die Höchstgeschwindigkeit von 5.2 bzw. 5.0 ccm oxydiertes Kohlenoxyd für die ersten bzw. zweiten 10 Minuten zu erwirken. Diese Geschwindigkeit steigt auf 9.4 bzw. 9.1, wenn das Kohlenoxyd bald, z. B. 40 Minuten nach dem Sauerstoff, zum Kontakt gelangt.

Demnach entsteht auch hier wie bei reinem Kupfer zunächst ein wirksameres Primäroxid, das erst im Verlaufe von Stunden sich mit dem darunter liegenden Kupfer zum trägeren sekundären Kupferoxyhydrat umsetzt. Die größte Geschwindigkeit der Kohlenoxyd-Oxydation wird dann natürlich entwickelt, wenn das Primäroxid sofort nach seiner Entstehung auf das Kohlenoxyd wirken kann, d. h. wenn Kohlenoxyd und Sauerstoff gleichzeitig auf den zuvor mittels Kohlenoxyds völlig reduzierten Kupferkontakt treffen.



Die nebenstehende Zeichnung macht dies besonders deutlich:

Die Aufnahme von 20.6 N_2 + 79.4 CO nach Luftbeladung gibt an, wieviel ccm Kohlenoxyd unter Berücksichtigung der Volumenabnahme und damit verbundenen Verkleinerung der Kontaktfläche jeweils vom sekundären, wasserhaltigen Cuprioxyd oxydiert worden sind.

Es sind demnach aufgenommen worden aus 20.6 ccm O_2 und 79.4 ccm CO nach:

Tabelle II.

2.5 Min.: 7.2 ccm O_2	3.6 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 1.3 ccm, vom Primäroxid oxydiert 2.3 ccm
5 » : 10.6 » O_2	5.7 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 2.05 ccm, vom Primäroxid oxydiert 3.65 ccm
10 » : 16.5 » O_2	12.3 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 4.1 ccm, vom Primäroxid oxydiert 8.2 ccm
20 » : 18.8 » O_2	17.1 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 6.6 ccm, vom Primäroxid oxydiert 10.5 ccm
30 » : 19.6 » O_2	20.3 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 8.6 ccm, vom Primäroxid oxydiert 11.7 ccm
40 » : 20.0 » O_2	22.2 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 10.5 ccm, vom Primäroxid oxydiert 11.7 ccm
50 » : 20.2 » O_2	23.7 ccm CO, hiervon vom Sekundäroxid oxydiert 12.0 ccm, vom Primäroxid oxydiert 11.7 ccm

Auch hier ist wie bei reinem Kupferkontakt nach besonders ausgeführten Versuchen die Geschwindigkeit, mit welcher der Sauerstoff aus Luft (20.6 ccm O_2 und 79.4 ccm N_2) aufgenommen wird, gleich der mit dem Gemisch von 20.6 ccm O_2 und 79.4 ccm CO erzielten, d. h. die Anwesenheit von Kohlenoxyd hat keinen Einfluß auf die Sauerstoff-Aufnahme durch das Kupfer.

Diese vom Kohlenoxyd unabhängige Sauerstoff-Aufnahme verhält sich zu der in derselben Zeit oxydierten Kohlenoxydmenge:

nach 2.5 Minuten:	$2 \times^1$	7.2 :	3.6 =	4
» 5	»	: $2 \times$ 10.6 :	5.7 =	3.7
» 10	»	: $2 \times$ 16.5 :	12.3 =	2.7
» 20	»	: $2 \times$ 18.8 :	17.1 =	2.2
» 30	»	: $2 \times$ 19.6 :	20.3 =	1.9
» 40	»	: $2 \times$ 20.0 :	22.2 =	1.8

Hier zeigt sich nun die Überlegenheit des Iridium-Kupfer-Kontaktes gegenüber dem reinen Kupfer; denn wie der Vergleich mit Tabelle II lehrt, bleibt trotz erhöhter Sauerstoff-Aufnahme obiges Verhältnis kaum halb so groß als bei reinem Kupfer.

Die Beschleunigung, welche einerseits die Sauerstoff-Aufnahme, andererseits die Kohlenoxyd-Oxydation durch den Zusatz der geringen Mengen Iridium zum Kontakt erfährt, ergibt sich aus der Gegenüberstellung der jeweilig aufgenommenen Sauerstoffmengen (O_2) bezw. der Kohlenoxydmengen (CO):

Kupfer:

nach 2.5 Min. O_2 =	3.9,	nach 5 Min.	6.7,	nach 10 Min.	12.3 ccm
» 2.5 » CO =	1.0,	» 5 »	1.6,	» 10 »	3.7 »

Kupfer-Iridium:

nach 2.5 Min. O_2 =	7.2,	» 5 »	10.6,	» 10 »	16.5 »
» 2.5 » CO =	3.6,	» 5 »	5.7,	» 10 »	12.3 »

Während demnach der Iridiumzusatz die Sauerstoff-Aufnahme nur bis auf das 1.8-fache erhöht, vergrößert er die Kohlenoxyd-Aufnahme bis auf das 3.6-fache, d. h. er beschleunigt letztere doppelt so viel als erstere.

Die Kohlenoxyd-Aufnahme erfolgt stets nur in dem Maße, als das Kohlenoxyd vom Primär- und Sekundäroxyd zu Kohlensäure oxydiert wird; denn ohne Sauerstoff nimmt der vorher reduzierte Kupfer-Iridium-Kontakt gleich wie der reine Kupferkontakt in den hier beobachteten Zeiten keine nennenswerten Mengen Kohlenoxyd auf, da die Menge des Iridiums so gering ist, daß sie auch bei vollkommener Sättigung kaum direkt meßbare Mengen Kohlenoxyd binden kann.

Die Überlegenheit von Kupfer-Iridium gegenüber reinem Kupfer hinsichtlich der Kohlenoxyd-Oxydation kann nicht darauf beruhen, daß in beiden Fällen verschiedene Sauerstoffmengen auf dem Kontakt zu Gebote stehen, denn die nach der Beziehung:

¹⁾ Das Sauerstoff-Volumen ist doppelt einzusetzen, weil von 1 O_2 stets 2 CO zu Kohlendioxyd oxydiert werden können.

Sauerstoff auf dem Kontakt = aufgenommenen Sauerstoff — von Kohlenoxyd verbrauchter Sauerstoff (= $\frac{1}{2}$ des aufgenommenen CO-Volumens), berechnete Menge des für die Oxydation von Kohlenoxyd verfügbaren Sauerstoffs ist beiderseits nicht sehr verschieden:

bei reinem Kupfer nach 2.5 Min. = 3.4 ccm, nach 5 Min. = 5.9, nach 10 Min. = 10.5, nach 20 Min. = 13.0, nach 30 Min. = 14.0,

bei Kupfer-Iridium nach 2.5 Min. = 5.4 ccm, nach 5 Min. = 7.8, nach 10 Min. = 10.3, nach 20 Min. = 10.2, nach 30 Min. = 9.4.

Auch kann die absolute Menge des zu Gebote stehenden Sauerstoffs keine bemerkenswerte Rolle spielen, weil die wirksame Oberfläche die gleiche bleibt.

Da somit die verschiedene Geschwindigkeit, mit der das Kohlenoxyd in beiden Fällen oxydiert wird, nicht auf verschiedenen Mengen des verfügbaren Sauerstoffs vom Kontakt beruht, kann sie durch eine Erhöhung der Oxydationspotentiale, also der oxydierenden Wirksamkeit der Kupferoxyde bewirkt sein oder durch eine Vergrößerung der Geschwindigkeit, mit welcher das Kohlenoxyd auf dem Wege der Adsorption durch das Iridium den wirksamen Oxyden zugeführt wird.

Diese sind nach dem Vorausgehenden als Primäroxid und als sekundäres, hydratisches Kupferoxyd zu unterscheiden.

Die von beiden Kontakten zu gegebenen Zeiten oxydierten Kohlenoxymengen sind hier am Kupfer-Iridium-Kontakt:

nach 2.5 Min. CO am Primäroxid oxydiert: CO am Sekundäroxid oxydiert
= 2.3 : 1.3 = 1.8

nach 5 Min. CO am Primäroxid oxydiert: CO am Sekundäroxid oxydiert
= 3.65 : 2.05 = 1.8

nach 10 Min. CO am Primäroxid oxydiert: CO am Sekundäroxid oxydiert
= 8.2 : 4.1 = 2.

Das Verhältnis, nach dem das Kohlenoxyd vom Primäroxid bezw. vom Sekundäroxid oxydiert wird, folgt hieraus zu 1.9. Es ist fast gleich dem für reinen Kupferkontakt gültigen = 2.1.

Die Geschwindigkeit, mit der das Primäroxid auf das Kohlenoxyd wirkt, wird demnach durch den Zusatz von Iridium im selben Verhältnis gesteigert, wie die Geschwindigkeit, mit der das Sekundäroxid das Kohlenoxyd oxydiert. Da aber beide Oxyde stofflich und energetisch ganz verschiedene Verbindungen sind, ist nicht anzunehmen, daß ihr Oxydationspotential, d. h. ihre spezifische Oxydationskraft, einfach proportional beeinflußt werden kann.

Es bleibt somit nur die Annahme übrig, daß die Beimengung von Iridium zum Kupferkontakt nicht die Oxydationspotentiale der Kupferoxyde ändert bezw. nicht als Sauerstoff-Überträger wirkt, sondern einfach durch gesteigerte Adsorptionsfähigkeit, wie sie ja den Platinmetallen eigentümlich ist, das Kohlenoxyd in beschleunigtem

Tempo aus dem Gasraum auf den Kontakt überführt, wo dann die Kupferoxyde sogleich die Oxydation bewirken.

Der ganze Unterschied zwischen dem Iridium-Kupfer- und dem reinen Kupfer-Kontakt liegt nur in der Fähigkeit des Iridiums, das Kohlenoxyd schneller zu adsorbieren, als dies das Kupfer vermag.

Demgemäß wirken in gleichem Sinne, aber in vermindertem Maße auch andere Platinmetalle, wie Platin oder Palladium.

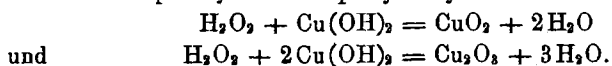
Über die Natur des Sekundäroxydes auf dem Kontakt kann kein Zweifel bestehen. Nach Farbe und Verhalten des reichlich mit Luft oxydierten Kupferkontaktes kann es sich nur um ein wasserarmes Cuprioxyd handeln. Die Zusammensetzung des Primäroxydes läßt sich aus Tabelle II ableiten. Danach beträgt bei 20.6 ccm zugeführtem Sauerstoff die endgültige, vom Primäroxyd oxydierte Kohlenoxydmenge 11.7 ccm, und die schließlich vom Primär- und Sekundäroxyd oxydierte Kohlenoxydmenge muß 2×20.6 also 41.2 ccm Kohlenoxyd betragen. Das Sekundäroxyd hat also $41.2 - 11.7 = 29.5$ ccm Kohlenoxyd oxydiert. Die vom Primäroxyd an das Kohlenoxyd abgegebene Menge Sauerstoff verhält sich demgemäß zu der vom Sekundäroxyd an das Kohlenoxyd abgegebenen Menge Sauerstoff wie $11.7 : 29.5 = 0.4 : 1$.

Aus dem Primäroxyd entsteht durch Sauerstoff-Abgabe an das Kohlenoxyd das Sekundäroxyd Kupferoxyd, aus diesem entsteht auf gleiche Weise metallisches Kupfer.

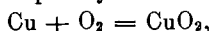
Demnach enthält das Primäroxyd um 0.4 Sauerstoffatom mehr als 1 Mol. Kupferoxyd, woraus für das Primäroxyd die Formel Cu_2O_3 folgt, sofern man nur davon absieht, daß der Mehrgehalt statt 0.5 Sauerstoffatom nur 0.4 beträgt. Dies darf man aber deshalb zulassen, weil die Voraussetzung, daß alles Primäroxyd nur auf dem Wege der Reduktion von seiten des Kohlenoxydes in das sekundäre Cuprioxyd übergeht, nur annähernd erfüllt sein kann.

Denn trotz der Beschleunigung, welche die Reduktion des Primäroxydes durch die erhöhte Kohlenoxyd-Zufuhr von seiten des beigegebenen Iridiums erfährt, wird immerhin ein Teil des Primäroxydes Zeit haben, um sich mit dem Kupferoxyd der Unterlage in sekundäres Cuprioxyd umzusetzen.

Sollte diese Reaktion mit erheblicher Geschwindigkeit nebenher verlaufen, dann müßte das Primäroxyd der sauerstoffreicheren Formel CuO_2 entsprechen. Wahrscheinlich sind beide Superoxyde neben einander auf dem Kontakte tätig und beide entstehen vermutlich aus Wasserstoffsuperoxyd und Cuprihydroxyd nach den Gleichungen:



Das primäre Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd läßt sich zurückführen auf Zerlegung des Wassers durch das lockere Kupfer an der Kontaktfläche, begünstigt durch die alkalische Reaktion der benetzenden Flüssigkeit, die ihrerseits das Cuprihydroxyd und damit die Cupriionen komplex bindet und so die elektrolytische Lösungstension des Kupfers bedeutend erhöht. Der vom Kupfer verdrängte Wasserstoff bildet mit dem molekularen Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd und dieses liefert weiterhin die Kupferperoxyde. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß das Kupfer sich primär mit dem Sauerstoffmolekül zu Kupferperoxyd verbindet nach:



und daß dieses Superoxyd mit Kupfer das Superoxyd Cu_2O_3 gibt. Weitere Versuche über die Autoxydation von Kupfer sind im Gange.

Jedenfalls entspricht die Formel Cu_2O_3 für das Primäroxid dem zulässigen Mindestgehalt an Sauerstoff, wenn man voraussetzt, daß zunächst ein höheres Kupferoxyd entsteht, aus dem dann das normale Cuprioxyd CuO , aq hervorgeht, und nicht etwa annimmt, daß letzteres selbst zuerst in einer reaktionsfähigen Form auftritt, die durch Alterung weniger wirksam wird.

Vergleicht man die Tatsache, daß die Oxydation von Kohlenoxyd durch Sauerstoff am Kupfer mittels Iridiums beschleunigt wird, mit den Ergebnissen anderer Arbeiten, zumal von Bredig¹⁾, wonach Kohlenoxyd als Kontaktgift die katalysierende Wirksamkeit von Platinmetallen herabsetzt und sogar ganz zu unterdrücken vermag, so scheint zunächst ein offenkundiger Widerspruch vorzuliegen. Dieser löst sich aber auf das einfachste, wenn man sich vergegenwärtigt, daß in unserem Falle das Iridium neben dem Kupfermetall nur die Kohlenoxyd-Adsorption, nicht aber auch zugleich die Kohlenoxyd-Oxydation bewirkt; denn diese wird von den Kupferoxyden besorgt. Die zur Erklärung der Kontaktvergiftungen wohl mit Recht gemachte Annahme, daß diese Gifte infolge besonders starker Adsorbierbarkeit die Kontaktfläche bedecken und dadurch für anderweitige Vorgänge unwirksam machen, wird durch die hier vorliegenden Ergebnisse sogar besonders bestätigt, indem die erhöhte Oxydationsgeschwindigkeit von Kohlenoxyd am Iridium-haltigen Kupferkontakt auf die außerordentliche Adsorptionskraft des Iridiums gegen Kohlenoxyd zurückgeführt werden mußte.

¹⁾ Bredig, *Anorganische Fermente* (Leipzig 1900) und *Ph. Ch.* 37, 1 [1901]; siehe auch die Arbeit des Verfassers, *B.* 49, 1663 [1916].