

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΧΗΜΕΙΑ. — Kohlenoxyd-Verbrennung an Hopcalith und seinen Komponenten*, von Georg-Maria Schwab und Georg Drikos.

Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.

Über die selektive Verbrennung von Kohlenoxyd an dem aus Kupferoxyd und Braunstein bestehenden Hopcalith, sowie an seinen Komponenten und ähnlichen Verbindungen liegt aus den letzten fünfzehn Jahren eine umfangreiche Literatur von ungefähr 90 Abhandlungen vor. Es sei hier auf die Zusammenfassungen von I. Frazer¹ hingewiesen. Aber auch, wenn man nur die wichtigsten Arbeiten ins Auge fasst, zeigt sich eine gewisse Uneinheitlichkeit der erzielten Resultate, die teilweise durch die sehr verschiedenen Versuchsmethoden und Versuchsbedingungen hervorgebracht ist.

In der vorliegenden Untersuchung sollte daher die Frage des Hopcaliths neuerdings untersucht werden, und zwar so, dass die beiden Komponenten und ihre Mischung unter gleichen Bedingungen miteinander verglichen und gleichzeitig auf Veränderungen des Katalysators während seiner Arbeit besonders geachtet wurde.

Β. ΑΠΟΡΡΗΤΗΡΙΑ.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. In einem Gasometer G nach Reckleben und Lockemann², von neun Liter Inhalt wurden Kohlenoxyd oder Sauerstoff oder ihre Mischungen gespeichert. Von dort aus passierten die Gase einen Manostaten Ma zur Einhaltung bzw. Einstellung konstanter Strömungsgeschwindigkeit, einen Trockenapparat c mit Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, sowie einen Strömungsmesser S. Das gemessene Gas strömte durch einen Dreiweghahn in eines von zwei Reaktionsgefässen: entweder in einen elektrischen Ofen O; in diesem lag ein Kontaktrohr mit Vorwärme-Spirale, das am Anfang seines weiteren Teils den Katalysator zwischen Glaswollepropfen und, mit der Kugel in dessen Mitte, ein Quecksilberthermometer Th enthielt. Oder das Gas strömte in die Federwäge W, die in Fig. 2 noch einmal grösser gezeichnet ist (tatsächliche Gesamtlänge ungefähr 20 cm.) In einem Glasgefäss, das von unten nach oben von dem vorgewärmten Gasstrom durchsetzt wurde, hing an einer Uhrfeder (circa 0,5 mm. Breite: Wägeempfindlichkeit circa 60 mg/mm) und einer Glasstange ein aus Glasstäbchen geflochtenes Körbchen, das die Kontaksubstanz enthielt. Die Glasstange trug eine Marke,

deren Stellung relativ zum Reaktionsgefäß mit freiem Auge parallaxenfrei abgelesen werden konnte. Der ganze Apparat befand sich in einem Paraffinbad mit Thermometer Th und wurde, wie ein Schmelzpunktapparat, mit freier Flamme erwärmt. Eine Temperaturkonstanz auf $\pm 6^\circ$ war dabei ohne Mühe erreichbar. Aus jedem der beiden Reaktionsgefäße trat das Gas (Fig 1.) in das Analysengefäß A ein, das von oben mit Analysenlösungen beschickt und durch Öffnen des untern Hahns entleert und gespült werden konnte. Die kohlenoxydhaltigen Abgase aus A und aus Ma strömten in einen Abzug.

C. MATERIALIEN.

1. Katalysatoren.

Das Kupferoxyd war ein puriss. Präparat Schering-Kalbaum, das durch Anteigen gekörnt wurde. Der Hopcalith von 60% MnO_2 und 40% CuO (7) wurde durch gemeinsame Fällung aus den Sulfaten mit NaOH hergestellt. Das Mangandioxyd wurde analog gewonnen und mit einer $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. gekörnt und dann in O_2 erhitzt.

2. Gase.

Sauerstoff wurde einer Stahlflasche entnommen und dürfte, wie gewöhnlich, etwa 1% Stickstoff enthalten haben.

Kohlenoxyd wurde durch Eintropfen 95% iger Ameisensäure in überschüssige konzentrierte Schwefelsäure in der Wärme in einer vorher evakuierten Apparatur dargestellt und mit festem Ätzkali von Kohlendioxyd befreit.

Mischungen beider Gase wurden im Gasometer hergestellt, der eine Volumskala trug und jeweils mindestens eine halbe Stunde zur Durchmischung sich selbst überlassen.

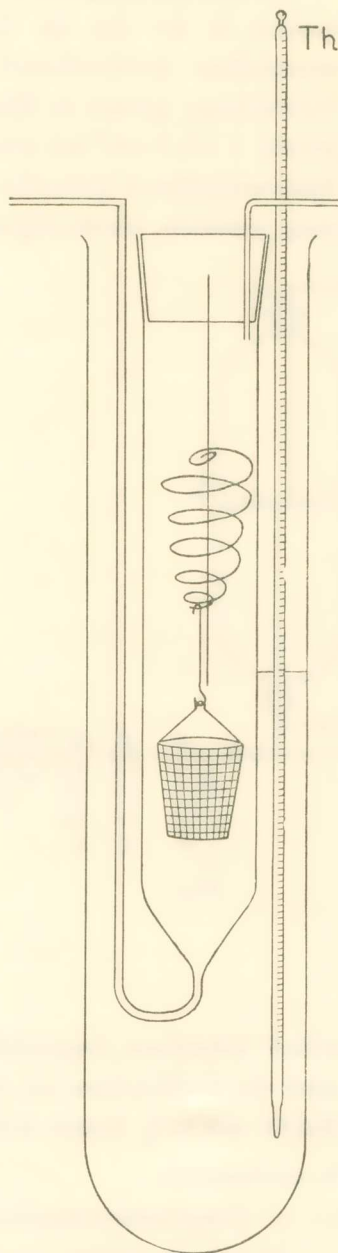


Fig. 1.

D. ANALYSE.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Feststellen der Zeit gemessen, in der das im Gasstrom bekannter Strömungsgeschwindigkeit entstandene Kohlendioxyd eine vorgelegte bestimmte Menge gestellter Natronlauge gerade in Bikarbonat überführte. Von dieser Lauge wurden jeweils 2 bis 5 cm³ mit einem Tropfen Phenolphthalein und Wasser in das Analysengefäß A gebracht. Der Augenblick, wo die erste Gasblase die Lösung passierte, wurde abgestoppt, ebenso dann wieder der mit etwas Übung

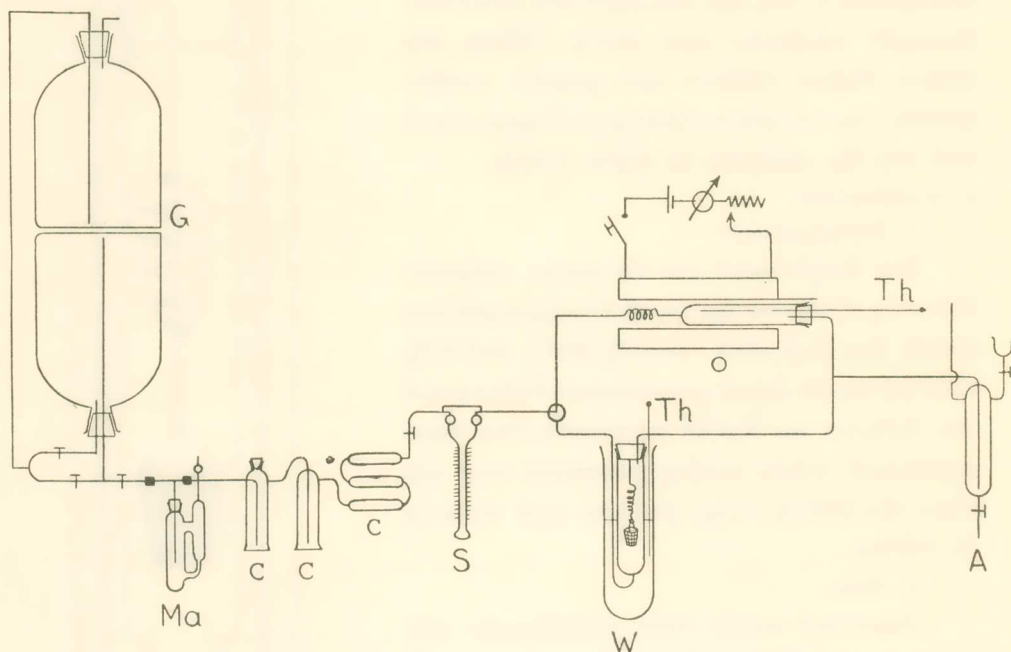


Fig. 2.

scharf erfassbare Augenblick der Entfärbung. Unter diesen Umständen wird die Kohlensäure als einbasische Säure bestimmt, so dass 1 cm³ n/10 NaOH mit 86% freiem Alkali 2,06 cm³ CO₂ von 25° und 760mm aufnimmt.

E. KUPFEROXYD.

1. *Temperaturschwellen.*

In reinem Kohlenoxyd im elektr. Ofen erhitze sich das Kupferoxyd von 150° ausgehend von selbst bis über 200°, wobei die jeweilige Temperatur durch Variation der Gasströmung variiert werden konnte. Das gebil-

dete Kohlendioxyd liess sich in A mit Barytlaug nachweisen. Bei einer Ausgangstemperatur von 140° C tritt derselbe Effekt auf, von 100° C aus aber nicht mehr. Es liegt also die *Reduktionsschwelle des Kupferoxyds bei 100° bis 140°*,

Schickt man jetzt einen Sauerstoffstrom durch die Apparatur (natürlich nach vorheriger Verdrängung des Kohlenoxyds nach W), so steigt schon von Zimmertemperatur aus die Temperatur auf über 200°. Die Schwellentemperatur der *Oxydation* unseres Kupfers liegt also *unterhalb der Zimmertemperatur*.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass bei allen nicht allzu hohen Temperaturen die Oxydation des Kupfers durch Sauerstoff viel rascher verläuft, als die Reduktion seines Oxyds durch Kohlenoxyd. Wenn also die gleichzeitige oder abwechselnde Oxydation und Reduktion des Kontakts den Reaktionsmechanismus der Katalyse darstellen, muss unter den vorliegenden Versuchsbedingungen die Reduktion der geschwindigkeitsbestimmende, viel langsamere der beiden Vorgänge sein. (s. a. L. Eckell³ für Fe_2O_3). Dann muss aber auch die Schwellentemperatur, bei der die Katalyse einsetzt, identisch mit der der Reduktion sein. Es wurden dahingehende Versuche mit Sauerstoff-Kohlenoxyd-Mischungen angestellt. Es ergab sich, dass dabei die Selbstaufheizung des Kontakts tatsächlich erst oberhalb 150° einsetzt. Demnach ist tatsächlich *die Schwelle der Katalyse mit der der Reduktion* bei allen Gaszusammensetzungen *identisch*.

2. Gewichtsänderungen.

Es wurden 2,5 g Kupferoxyd in das Körbchen der Federwage B gebracht und dort zunächst zur Formierung einmal erschöpfend mit CO bei 150° bis 170° reduziert, was etwa eine halbe Stunde dauerte und wobei die schwarze Farbe rot wurde. Dann wurde das Produkt wieder mit Sauerstoff bei 200° oxydiert, wobei es fast augenblicklich schwarz wurde. Dann wurde, durchweg bei rund 200°, mit verschiedenen Gasgemischen die Geschwindigkeit der Kohlendioxydbildung gemessen. Während dieser Geschwindigkeitsmessungen wurden immer die Gewichtsänderungen des Katalysators an der Federwage verfolgt. In Tabelle 1 sollen diese Gewichtsänderungen, die nach 20 bis 30 Minuten beendet waren, der Reihe nach angegeben werden.

TABELLE 1.

% CO	Temp. °C	Effekt	Federwage Skalenteile
22	160 ÷ 170	keine Redukt.	—
100	150 ÷ 170	Reduktion	ca. 4
0	200	Oxydation	—
88	215	Reduktion	—
55	202	Oxydation	3
21	205	keine Redukt.	—
71,5	210	Reduktion	3
60,5	206	Oxydation	2,3
100	220	Reduktion	2,4

Man entnimmt daraus als wichtigstes Resultat, dass bis zu 60,5% CO noch Oxydation von Kupfer, von 71,5% CO ab aber schon Reduktion von Kupferoxyd eintritt. Da bei 66,7% CO die stöchiometrische Zusammensetzung $2\text{CO} + \text{O}_2$ liegt, bedeutet dies, dass bei *überschüssigem Kohlenoxyd Reduktion, bei überschüssigem Sauerstoff Oxydation* stattfindet.

3. Reaktionsgeschwindigkeiten.

a) *Temperaturkoeffizient.*—Zunächst wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei zwei verschiedenen Temperaturen, 140° und 200°, untersucht, um einen etwaigen Temperaturkoeffizienten zu messen.

Der Temperaturkoeffizient ist sehr gering (1.2 für 60°). (In einer andern Messung war er sogar genau gleich Eins). Wir sind geneigt, zu glauben, dass dies zum Teil darauf beruht, dass (vgl. die Versuche im Ofen) bei allen Badtemperaturen der Katalysator selbst sich immer auf eine von diesen abweichende Arbeitstemperatur aufheizt. Aber auch dann ist die genaue Gleichheit der Geschwindigkeiten bei so verschiedenen Aussentemperaturen nur verständlich, wenn auch die wahre *Temperaturabhängigkeit des Vorgangs sehr gering ist.*

b) *Oxydierende Gemische.*—Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Mischung mit überschüssigem Sauerstoff ist unabhängig davon, ob der Katalysator sich teilweise noch im reduzierten Zustande befindet, oder ob er schon durchoxydiert ist. Dieser Umstand erlaubt, die Geschwindigkeit für jedes Gasgemisch recht scharf festzulegen. In Tabelle 2 werden diese Geschwindigkeiten in Abhängigkeit vom CO-Gehalt der Mischungen angegeben. Sie gelten durchweg für 40 cm³/min. Gemisch und 200°C.

TABELLE 2.

% CO	$\frac{\text{cm}^3 \text{CO}_2}{\text{min}}$	0.078. (% CO)
21	1.3	1.6
55	4.3	4.3
60.5	5.2	4.7

Wie die in der letzten Spalte berechneten Werte zeigen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Annäherung dem *CO-Gehalt des Gases proportional*.

c) *Reduzierende Gemische.*—Im Gegensatz zu den Gemengen mit überschüssigem Sauerstoff zeigen die mit überschüssigem Kohlenoxyd keineswegs konstante Geschwindigkeiten, vielmehr fallen diese in dem Masse ab, in dem der Katalysator an Gewicht, d. h. an Oxydgehalt, verliert. Als Beispiel diene folgende Messreihe (Tabelle 3.).

TABELLE 3. (*Gemisch: 28.5% O₂: 71.5% CO*).

Zeit min.	Federwage (Skt.)	cm ³ CO ₂ /min.	0.078 (% CO)
10	—5.0	7.26	5.6.
12	—4.8	6.18	
17	—4.2	5.9	
21	—3.8	5.8	
30	—3.0	5.1	
50	—1.9	5.1	

Ebenso fällt die Geschwindigkeit bei 88% CO von 4.09 bis 1.22 ab. Die Anfangswerte schliessen sich der Geraden für die oxydierenden Gemische grössenordnungsmässig an (Tab. 2). Der zeitliche Abfall besagt, dass der reduzierte Kontakt kein Katalysator mehr ist. Auch Almquist und Bray⁸ beobachteten die Schädigung des Kupferoxyds durch Reduktion.

Es ist in diesem Zusammenhang interessant, die *Reduktionsgeschwindigkeit in reinem CO* mit der Katalysengeschwindigkeit der reduzierenden Gemische zu vergleichen. Für diese finden wir nämlich die Werte der Tab. 4.

TABELLE 4.

Zeit min.	Federwage (Skt.)	cm ³ CO ₂ /min.
0	—5.0	5
2	—4.0	5.4
6	—3.0	1.7
20	—2.6	0.3

Die Reduktionsgeschwindigkeit ist also genau in der Grössenordnung der Katalysengeschwindigkeit und fällt auch in demselben Masse und Tempo ab.

Es ist aus den Versuchen zu schliessen, dass unter den Versuchsbedingungen die Reduktion des Kupferoxyds der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse ist. Alles Kohlenoxyd, das oxydiert wird, wird zunächst von Kupferoxyd oxydiert, das dann durch Sauerstoff sofort wieder regeneriert wird. Katalysen- und Reduktionsgeschwindigkeit hängen von der Menge noch vorhandenen Kupferoxyds ab. Es ist nach der vorliegenden Literatur nicht wahrscheinlich, dass die Reduktionsgeschwindigkeit eine echte chemische heterogene Reaktionsgeschwindigkeit ist (s. z. B. Roginsky und Zeldowitsch⁴, Juliard⁵). Dies scheint auch besonders aus dem geringen Temperaturkoeffizienten hervorzugehen.

Dass ausgerechnet das stöchiometrische Gemisch die Grenze von Oxydation und Reduktion bildet, kann unserer Ansicht nach nur so verstanden werden, dass an der Kontaktfläche selbst *quantitative Umsetzung* des Unterschussgases eintritt, sodass der Überschuss des Überschussgases für Oxydation oder Reduktion des Kontakts verfügbar bleibt. Eine starke Stütze dieser Auffassung ist die Proportionalität der Katalysegeschwindigkeit mit dem CO-Gehalt.

Wenn wir also Umsätze in der Grössenordnung von 30% finden, so bedeutet das, dass nur dieser Bruchteil des Gases die Oberfläche wirklich erreicht, während der Rest nur den leeren Teil des Rohres (s. Fig. 2) durchströmt. Unsere «Reaktionsgeschwindigkeit» ist also in Wahrheit eine Transportgeschwindigkeit.

d) *Oxydationsgeschwindigkeit.*—Wenn das richtig ist, muss eine Reaktion, bei der weder Reaktionsprodukte, noch Reaktionspartner die Diffusion zur Oberfläche verzögern, mit sehr grosser Geschwindigkeit und mit der Gasausbeute 100% verlaufen. Dies wurde an der einen Teilreaktion unserer Katalyse, der Oxydation des Kupfers durch reinen Sauerstoff, nachgeprüft. Der Katalysator wurde mit Kohlenoxyd völlig reduziert, W mit Kohlendioxyd gefüllt und dann bei 200° Sauerstoff mit gemessener konstanter Strömungsgeschwindigkeit eingeleitet und das aus W austretende Gas aufgefangen und gemessen.

Tatsächlich ist die Oxydation mit reinem Sauerstoff viel rascher als Reduktion und Katalyse, und ihre Geschwindigkeit fast gleich der sie begrenzenden Strömungsgeschwindigkeit. Nur wenige % des eintretenden

Gases verlassen das Gefäss. Dies kommt daher, dass hier keinerlei Diffusionswiderstand zu überwinden ist, um den Kontakt zu erreichen.

e) *Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit.* — Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Strömung lässt sich rationell darstellen durch die Gleichung:

$$Rg = c(k_1 + k_2 v) \frac{v}{v + k_1 + k_2 v}$$

(Rg die Reaktionsgeschwindigkeit, c die Kohlenoxydkonzentration des Frischgases, v die Strömungsgeschwindigkeit desselben, k_1 und k_2 Konstanten). Für den Grenzfall kleiner Strömungsgeschwindigkeiten geht dieser Ausdruck in die Grenzgrade

$$Rg = c \cdot v$$

über, für sehr grosse Strömungsgeschwindigkeiten in die zweite Grenzgrade:

$$Rg = c(k_1 + k_2 v),$$

die den Verlauf des grössten Teils der Kurve wiedergibt. Der Ausdruck bedeutet, dass von dem eintretenden Gase cv immer nur ein Bruchteil k_2 den Katalysator erreicht, und dass ein kleiner anderer Teil k_1 , der nur von der Konzentration, nicht von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig ist, in anderer Weise, vielleicht an den Glaswänden oder schon in den Zuleitungen, abreagiert, und dass beide Geschwindigkeiten zusammen natürlich nicht über die Zuströmung als oberen Grenzwert hinauswachsen können.

Diese kinetischen Messungen bestätigen also vollauf die Vorstellungen, die wir uns über den Verlauf der Vorgänge am Kupferoxyd auf Grund der übrigen Beobachtungen gemacht haben.

F. MANGAN-(IV)-OXYD.

1. *Temperaturschwellen.*

Mit oxydierenden Mischungen setzte die Umsetzung bei 90° - 120° ein, mit der reduzierenden Mischung, die untersucht wurde (89% CO), dagegen schon bei 30° - 40° , nachdem der Katalysator vorher oxydiert worden war. Hier ist also die Reduktion erheblich leichter als die des Kupferoxyds, anscheinend sogar etwas leichter als die Oxydation, was chemisch verständlich erscheint.

2. *Gewichtsänderungen.*

Der Braunstein färbte sich bei der Behandlung mit reduzierenden

Gasen ein wenig heller und umgekehrt; die Gewichtsänderungen sind in Tabelle 5 verzeichnet.

TABELLE 5.

CO%	Temp. C	Effekt	Federwage Skalenteilen
54	80	Oxydation	0.2
89	60	Reduktion	1.0
63	100	Oxydation	0.4
18.5	70	Oxydation	0.4

Wieder liegen aber die Verhältnisse so wie beim Kupferoxyd insofern, als Gemische mit überschüssigem Sauerstoff oxydieren, solche mit überschüssigem Kohlenoxyd reduzieren (s. a. Mathieu-Levy⁶). Es ist aber die gesamte Gewichtsänderung etwa dreimal geringer, als beim Kupferoxyd, obgleich etwa äquivalente Mengen eingesetzt waren.

3. Reaktionsgeschwindigkeiten.

a) *Temperaturkoeffizient.* — Sowohl im reduzierenden Gemisch zwischen 30° und 100°, wie in oxydierenden Gemischen zwischen 80° und 100° wurde absolute Temperaturunabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt.

b) *Oxydierende Gemische.* — Es wurde im Folgenden immer bei 100° Badtemperatur gemessen. Die erhaltenen Geschwindigkeiten sind auch hier wieder dem Kohlenoxyd-Gehalt proportional.

c) *Reduzierende Gemische.* Es wurde nur eine Mischung von 89% CO untersucht. Die Reaktion setzt auch hier, wie bei Kupferoxyd, mit einem sehr hohen Wert ein und fällt dann, aber nicht auf beliebig kleine Werte, sondern, da die Reduktion nicht vollständig verläuft, bleibt sie auf einem konstanten Endwert stehen, der der Katalyse an dem entstandenen reduzierten Katalysator entspricht.

d) *Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit.* — Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit ist qualitativ derselbe, wie für CuO, wenn auch bei tieferer Temperatur. Diese Gleichheit spricht wieder für die Massgeblichkeit reiner Transportvorgänge.

e) *Folgerungen.* — Das gesamte kinetische Bild entspricht also sehr genau dem für Kupferoxyd erhaltenen, sodass nur noch auf die wichtigsten *Unterschiede* hingewiesen sei: Zunächst erfolgt hier die Reduktion leichter, anscheinend sogar leichter als die Oxydation. Ferner ist die Reaktions-

fähigkeit und damit die katalytische Wirkung erheblich grösser, denn schon bei einer um hundert Grad niedrigeren Temperatur sind die chemischen Vorgänge rascher als die Transportvorgänge.

G. HOPCALITH.

1. *Temperaturschwellen.*

Die Schwelle der Reduktion mit reinem CO liegt zwischen 64° und 82°, also niedriger als bei Kupferoxyd und höher als bei Mangandioxyd. In dieser Hinsicht ist Hopcalith also additiv. Die Oxydation des reduzierten Kontakts (der ursprüngliche ist nicht oxydierbar) mit Sauerstoff setzt dagegen, abweichend von der Additivität und übereinstimmend mit Kupferoxyd, schon bei Zimmertemperatur ein.

2. *Gewichtsänderungen.*

Die Grenze zwischen Oxydation und Reduktion liegt zwischen 59% CO und 73% CO, also wieder beim stöchiometrischen Gemisch von 66.7%. Der Umfang der Gewichtsänderungen entspricht ungefähr demjenigen, der für die enthaltene Kupferkomponente zu erwarten wäre. Dementsprechend wird auch die Farbe des ursprünglich fast schwarzen Präparates beim Reduzieren rötlicher.

3. *Reaktionsgeschwindigkeiten.*

a) *Temperaturkoeffizient.*— Es wurde mit zwei oxydierenden Mischungen (59% und 34.5% CO) gefunden, dass die Geschwindigkeit bei Steigerung der Temperatur von Zimmertemperatur bis 100° und bei Senkung zwischen denselben Grenzen (bei 20% CO zwischen 60° und 30°) ganz unverändert bleibt. Im Folgenden wurde immer bei 100° gearbeitet, wie mit MnO₂.

b) *Oxydierende Mischungen.*— Die Geschwindigkeit ist identisch mit der für Mangandioxyd bei derselben Temperatur.

c) *Reduzierende Mischungen.*— Hier ist die Wirkung von Veränderungen des Katalysators auf die Geschwindigkeit viel geringer, als bei Kupferoxyd und hört bald, bei einem festen Grenzwert der Katalyse, ganz auf. Dieser ist nun der Sauerstoffkonzentration gut proportional, sodass man annehmen kann, dass hier die reduzierte Phase ebenfalls katalytische Eigenschaften hat, und dass bei dieser Katalyse der die Oberfläche erreichende Sauerstoff quantitativ umgesetzt wird.

d) *Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit.*— Der Einfluss der Strö-

nungsgeschwindigkeit entspricht wieder der für Kupferoxyd gefundenen Beziehung, in Übereinstimmung mit der Annahme von bestimmenden Transportvorgängen.

H. DISKUSSION.

Vergleichen wir nochmals die drei Katalysatoren miteinander, so kommen wir zu folgendem Bild: Aktives Kupfer wird von Sauerstoff bei jeder Temperatur beliebig rasch oxydiert, Kupferoxyd ab 150° durch Kohlenoxyd reduziert, nach Massgabe der Diffussion durch das entstandene Kohlendioxyd hindurch. Am Mangandioxyd ist dagegen die geringe eintretende Reduktion schon bei den tiefsten Temperaturen möglich. In der Mischung, dem Hopcalith, hat die Reduktion den Umfang des Kupferoxyds und die Leichtigkeit des Mangandioxyds, während sich die Oxydation in beiden Eigenschaften additiv verhält. Man kann also sagen, dass Mangandioxyd die Reduktion des Kupferoxyds erleichtert bzw. vermittelt.

Was nun die Katalyse selbst betrifft, so verläuft bei allen drei Kontakten die eigentliche Grenzflächenreaktion leider rasch gegenüber den Transportvorgängen, wenigstens in dem Bereich, wo sie erheblich ist. Dass dieser Bereich bei Mangandioxyd und auch beim Hopcalith um 100° tiefer liegt, als am reinem Kupferoxyd, besagt nun aber, dass an diesen Kontakten die Grenzflächenreaktion schon bei tieferer Temperatur so rasch ist, dass sie die Diffusionsgeschwindigkeit überschreitet. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang, von dem dies abhängt, ist im Bereich oxydierender Mischungen die Reduktion des Kontakts, und die wird im Hopcalith durch Mangandioxyd erleichtert.

Was die reduzierenden Gasgemische angeht, so hat der Braunstein hier die weitere Wirkung, dass er, weil nicht ganz reduzierbar, auch nach völliger Durchreduktion und damit Ausschaltung des Kupferoxyds eine endliche Reaktionsgeschwindigkeit aufrecht erhält.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἐμετρήθη ἡ ταχύτης ἐνώσεως τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος μετὰ τοῦ ὀξυγόνου παρουσία ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ, ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου καὶ μείγματος τῶν δύο τούτων. Συγχρόνως παρηκολογήθη ἡ μεταβολὴ τοῦ βάρους τῶν καταλυτῶν.

Ἡ ἀναγωγὴ τοῦ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ ὑπὸ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἄρχεται εἰς τοὺς 150°, ἡ ἐπανοξείδωσις δ' αὐτοῦ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου. Διὰ τὸ ὑπεροξείδιον τοῦ μαγγανίου αἱ ἀντίστοιχοι θερμοκρασίαι εἶναι 30° καὶ 100°, διὰ δὲ τὸν χοπκαλίτην (τὸ μείγμα $\text{CuO} + \text{MnO}_2$) 70° καὶ ἡ θερμοκρασία τοῦ δωματίου. Μείγματα

αερίων μονοξειδίου του άνθρακος και οξυγόνου με περίσσειαν μεν μονοξειδίου του άνθρακος ανάγουσι, με περίσσειαν δὲ οξυγόνου οξειδοῦσι τοὺς καταλύτας, ἐνῶ διὰ τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου ἐπιδρῶσι μόνον κατὰ τι.

Εἰς τὰ οξειδωτικὰ μείγματα, ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι εἰς ὅλους τοὺς καταλύτας ἀνάλογος πρὸς τὴν περιεκτικότητα εἰς μονοξείδιον τοῦ άνθρακος. Εἰς τὰ ἀναγωγικὰ μείγματα, ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι κατ' ἀρχὰς μεγάλη, ἀλλὰ πίπτει μετὰ τὴν πρόοδον τῆς ἀναγωγῆς καὶ ἐπὶ μὲν τοῦ οξειδίου τοῦ χαλκοῦ λαμβάνει πολὺ μικρὰς τιμὰς, ἐνῶ ἐπὶ τοῦ χοπκαλίτου καὶ τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου φθάνει εἰς σταθερὰ μεγέθη. Αὕτη εἶναι ἀνάλογος τῆς περιεκτικότητος τοῦ μείγματος τοῦ οξυγόνου. Ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως αὐξάνεται μετὰ τὴν ταχύτητα διοχετεύσεως τοῦ μείγματος κανονικῶς. Αἱ ἀπόλυτοι τιμαὶ τῶν ταχυτήτων εἶναι ἐπὶ μὲν τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου καὶ τοῦ χοπκαλίτου περίπου αἱ αὐταί, ἐνῶ διὰ τὸ οξειδίου τοῦ χαλκοῦ λαμβάνομεν τὰς αὐτὰς τιμὰς μόνον εἰς θερμοκρασίαν κατὰ 100° ἀνωτέραν.

Παραδεχόμεθα ὅτι, προκειμένου τοῦλάχιστον περὶ οξειδίου τοῦ χαλκοῦ καὶ χοπκαλίτου, ἡ ἀναγωγὴ τοῦ καταλύτου εἶναι ἐκείνη ἣτις καθορίζει τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως καὶ ὅτι εἰς τὸν μεικτὸν καταλύτην ἡ ἀναγωγὴ τοῦ οξειδίου τοῦ χαλκοῦ γίνεται εὐκολωτέρα ὡς ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ εὐκόλως δυναμένου νὰ ἀναχθῆ διοξειδίου τοῦ μαγγανίου.

LITERATURE

1. J. FRAZER, *Journ. Phys. Chem.*, **35**, 1931, 405; **38**, 1934, 735.
2. RECKLEBEN und LOCKEMANN, *Ztschr. f. chem. Apparatenkunde*, **1**, 238; TIEDE-RICHTER, *Handb. d. Arb. Meth.-i.-d. Anorg. Chem.*, Leipzig, 1913, **1**, 248.
3. L. ECKELL, *Ztschr. f. Elektroch.*, **39**, 1933, 807.
4. S. ROGINSKY und ZELDOWITSCH, *Acta Physicochim.*, **1**, 1934, 554.
5. A. JULIARD, *Bul. Soc. Chim. Belg.*, **41**, 1932, 65, 138, 234, 289.
6. L. S. MATHIEU-LEVY, *Compt. rend.*, **196**, 1933, 496.
7. F. ULLMANN, *Encyclop. d. techn. Chem.*, **6**.
8. J. A. ALMQUIST und W. C. BRAY, ebenda, **45**, 1923, 2305.

ΧΗΜΕΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ.—Ἡ ἐπίδρασις τῶν μονοσακχαριτῶν καὶ δισακχαριτῶν ὡς διεγερτικῶν παραγόντων ἐπὶ τῆς διαστασικῆς ἐκκρίσεως ἑλληνικῶν τινων σακχαρομυκήτων κατὰ τὰς ἀλκοολικὰς ζυμώσεις, ὑπὸ **Γ. Κ. Κελαϊδίτου**. Ἀνεκρινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Βέη.

Αἱ πειραματικαὶ ζυμοτεχνικαὶ ἔρευναι τῶν καθηγητῶν J. Effront καὶ G. Mezzadrolí ἐπὶ τῆς αὐξήσεως τῶν διαστασικῶν ἐκκρίσεων τῶν κυττάρων τῶν σακχαρομυκήτων παρουσίᾳ διεγερτικῶν οὐσιῶν εἰς καταλλήλους δόσεις, ἤτοι ἀμινοξέων καὶ πεπτονῶν ἀφ' ἐνὸς καὶ ἀλκαλοειδῶν καὶ διαφόρων ἀλάτων ἀφ' ἐτέρου, καθορίζουσι σαφῶς τὴν ταχύτητα τῶν διαστασικῶν ἐκκρίσεων ἀπὸ τὴν κυτταρικὴν μεμβράνην εἰς