

Der katalytische Isotopenaustausch zwischen Wasser und Sauerstoff.

Von Noriyoshi MORITA und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 1. Februar 1937.)

Wir untersuchten die katalytische Austauschreaktion der schweren Sauerstoffatome zwischen Sauerstoff und flüssigem sowie dampfförmigem Wasser. Obwohl der Versuch noch nicht beendet ist, wollen wir die bisher erhaltenen Resultate vorläufig mitteilen. Das zum Versuch benutzte Wasser war an schwerem Sauerstoff angereichertes „schweres Wasser“, das durch die Destillation von gewöhnlichem Wasser hergestellt wurde und um etwa 20 γ schwerer als Osaka-Leitungswasser war. Der isotopischen Analyse⁽¹⁾ dieses „schweren Wassers“ nach rührten von dem oben angegebenen gesamten Dichteüberschuss von 20 γ fast 80% von der Anreicherung an schwerem Sauerstoff her.

Bei der ersten Reihe der Versuche, wo wir flüssiges Wasser verwendeten, wurde das „schwere Wasser“ zusammen mit Platinschwarz in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben gebracht, durch den wir den aus gewöhnlichem Wasser elektrolytisch entwickelten Sauerstoff langsam blasen liessen, wobei wir das „schwere Wasser“ konstant auf der Temperatur von 0° bis 55°C. hielten. Obgleich der Sauerstoff von sechzig bis hundertfünfzig Stunden lang durchgeleitet wurde, war doch in keinem Fall nach dem Experiment eine nennenswerte Abnahme der Dichte des verwendeten „schweren Wassers“ zu bemerken. Deshalb benutzten wir in der nächsten, zweiten Versuchsreihe das „schwere Wasser“ in Dampfform und leiteten das Gemisch aus diesem und elektrolytischem Sauerstoff (ungefähres Volumenverhältnis $H_2O:O_2 = 4:1$) über verschiedene auf verschiedene Temperaturen erhitzte Katalysatoren. Das dazu benutzte Gasgemisch wurde dadurch hergestellt, dass wir den elektrolytisch entwickelten Sauerstoffstrom durch die in einem Kolben befindliche auf 61° bis 62°C. gehaltene Menge des „schweren Wassers“ leiteten und sich mit dessen Dampf sättigen liessen. Das so bereitete Gasgemisch wurde langsam durch das Katalysatorrohr geleitet und der daraus austretende „schwere Wasserdampf“ vollständig kondensiert aufgefangen. Nachdem die gegebene Menge des „schweren Wassers“ auf diese Weise restlos verdampft und durch das Katalysatorrohr abdestilliert worden

(1) Vgl. N. Morita und T. Titani, dies Bulletin, 11 (1936), 695.

war, wurde es gereinigt und seine Dichte genau bestimmt. Wir führten insgesamt sechs Versuche mit verschiedenen Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen aus, nämlich: mit (1) auf 290°C. erhitztem Kupferoxyd, (2) auf 400°C. erhitztem Eisenoxyd, (3) auf 90° sowie (4) 400°C. erhitztem Silberoxyd und (5) schwach sowie (6) stark rot erhitztem metallischem Platin. Aber bei allen diesen Fällen mit Ausnahme von (6) stimmte der Dichteüberschuss des verwendeten „schweren Wassers“ vor mit dem nach dem Experiment innerhalb des Messfehlersbereichs gut überein. Bei dem (6) Fall nahm aber der anfängliche Dichteüberschuss des benutzten „schweren Wassers“ durch die oben angegebene Behandlung von $\Delta s_a = 22.2 \gamma$ bis endlich auf $\Delta s_e = 5.1 \gamma$ ab.

Von dem Resultate des Experimentes (6) angeregt, führten wir die dritte Reihe der Versuche ebenfalls mit dampfförmigem „schweren Wasser“ aus. Der anfängliche Dichteüberschuss des in dieser Versuchsreihe verwendeten „schweren Wassers“ betrug $\Delta s_a = 22.2 \gamma$, wovon 18.0 γ von der Anreicherung mit schwerem Sauerstoff herrührten. Aus diesem „schweren Wasser“ und dem aus gewöhnlichem Wasser elektrolytisch entwickelten Sauerstoff wurde ein Gasgemisch von der ungefährnen Zusammensetzung $H_2O : O_2 = 1 : 2$ auf ähnliche Weise, wie oben angegeben, hergestellt, indem wir den Sauerstoffstrom sich bei 72°C. mit dem „schweren Wasserdampf“ sättigen ließen. Das so gewonnene Gasgemisch wurde dann durch das mit Platinschwamm beschickte und auf verschiedene Temperaturen erhitzte Katalysatorrohr geleitet. Der Platinschwamm wurde hergestellt, indem wir „Platinchlorid“ zunächst durch langsame Erhitzung teilweise zersetzen und das so erhaltene Präparat in dem Katalysatorrohr mittels Wasserstoffs bei ca. 200°C. vollständig reduzierten. Das Volumen des benutzten Platinschwamms betrug 1.7 c.c. Darüber wurde das Gasgemisch mit der Geschwindigkeit von 1.0 c.c. pro Sekunde geleitet, bis die gegebene Menge des „schweren Wassers“ durch das Katalysatorrohr restlos abdestilliert war. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Die Nummern in der ersten Vertikalreihe der Tabelle zeigen die Ordnung, in der die einzelnen Experimente ausgeführt wurden. Berechnet man die Abnahme des Dichteüberschusses des „schweren Wassers“, zu der es durch die Austauschreaktion der schweren Sauerstoffatome mit dem zugemischten elektrolytischen Sauerstoff kommt, unter der Annahme, dass der letztere um 1 γ leichter als gewöhnlicher Wassersauerstoff und der Verteilungsquotient von O^{18} zwischen Wasserdampf und Sauerstoff ungefähr gleich eins ist,⁽²⁾ dann ergibt sich beim vollständigen Austausch

(2) H. C. Urey und L. J. Greiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 321.

Tabelle

Nr.	Temperatur °C.	Endlicher Dichteüberschuss des „schweren Wassers“ Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ
3	300	21.5	0.7
4	400	19.3	2.9
7	430	14.2	8.0
8	470	9.1	13.1
1	500	12.1	10.1
9	540	6.5	15.7
10	580	5.9	16.3
5	600	5.9	16.3
2	730	5.0	17.2
6	800	5.7	16.5

Der anfängliche Dichteüberschuss des „schweren Wassers“ betrug $\Delta s_a = 22.2 \gamma$.

im obenangegebenen Gasgemisch $\Delta s_a - \Delta s_e = 16 \pm 1 \gamma$. Vergleicht man diesen Wert mit den in der letzten Vertikalreihe der Tabelle gegebenen Werten, so darf man wohl schliessen, dass die katalytische Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf unter den angegebenen Versuchsbedingungen erst oberhalb 450° bis 500°C. lebhaft stattfand. Reischauer⁽³⁾ sah „bei etwa 400°C. ziemlich plötzlich erneute (zweite aktivierte) Adsorption“ des Sauerstoffs auf metallischem Platin „einsetzen“. Diesem Befunde nach dürften unsere Versuchsergebnisse mit der „zweiten“ aktivierten Adsorption des Sauerstoffs auf Platin in engem Zusammenhang stehen.

Zum Schluss sagen wir der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Gesellschaft zur Förderung der japanischen Wissenschaft) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung bei Ausführung dieser Versuche unseren wärmesten Dank.

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

(3) H. Reischauer, *Z. physik. Chem.*, B, **26** (1934), 399.