

Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs. I. Die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf sowie Kohlendioxyd auf der Oberfläche des Platinschwamms und metallischen Platins.

Von Noriyoshi MORITA und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 29. März 1938.)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigen Sauerstoff und Wasserdampf bzw. Kohlendioxyd auf der Oberfläche des Platinschwamms bzw. metallischen Platins wurde untersucht, indem wir das Gasgemisch aus den genannten Substanzen über die auf verschiedenen Temperaturen erhitzten Katalysatoren langsam leiteten. Beim Versuch mit Sauerstoff und Wasserdampf war der Gehalt des letzteren, hingegen beim Versuch mit Sauerstoff und Kohlendioxyd der des ersten an schwerem Sauerstoff von vornherein angereichert worden, und aus dessen Abnahme nach dem Experiment wurde die Austauschreaktion untersucht. Durch diese Versuche wurde gefunden, dass die Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf Platinschwamm oberhalb etwa 550°C., dieselbe Reaktion auf metallischem Platin erst oberhalb 760°C., und die Reaktion zwischen gasförmigen Sauerstoff und Kohlendioxyd auf Platinschwamm oberhalb etwa 600°C. lebhaft stattfindet, bis das Austauschgleichgewicht schnell gebildet wird. Aber auch bei niedrigeren Temperaturen, d.h. bei etwa 300° bis 500°C. wird die Reaktion schon deutlich bemerkbar und zwar stimmt dieses Temperaturgebiet eben mit dem, wo die „zweite“ aktivierte Adsorption des Sauerstoffs auf der Platinoberfläche einsetzt, nahezu überein. Daraus wurde geschlossen, dass bei der lebhaften Austauschreaktion des Sauerstoffgases auf der Platinoberfläche die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs eine massgebende Rolle spielt. Es wurde weiter gefunden, dass die Austauschreaktion zwischen gasförmigen Sauerstoff und Wasserdampf um so vollständiger verläuft je langsamer das Reaktionsgemisch über dem Katalysator strömt, dagegen die Austauschgeschwindigkeit vom Mischungsverhältnis der beiden Substanzen in weiten Grenzen fast unabhängig ist.

Einleitung. Es gibt dafür kaum einen Zweifel, dass die Untersuchungen über den katalytischen Isotopenaustausch der O-Atome zwischen sauerstoffhaltigen Substanzen, insbesondere die zwischen gasförmigem Sauerstoff und anderen Sauerstoffverbindungen, über den Chemismus der Oxydationskatalyse einiges Licht werfen kann. Aus diesem Grunde haben wir die vorliegenden Versuche unternommen, und ein Teil der Versuchsergebnisse wurde bereits schon bekannt gegeben.⁽¹⁾ Aber weil durch die späteren Versuche die Experimentalresultate bei weitem vermehrt worden sind, wollen wir dies ausführlich, aber nach-

(1) N. Morita und T. Titani, dies Bulletin, 12 (1937), 104.

einander veröffentlichen, da die einmalige Veröffentlichung der ganzen bisher gewonnenen Versuchsergebnisse wegen des beschränkten Raumes nicht gestattet ist. Die von uns ausgeführten Versuche beschränkten sich hauptsächlich auf die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf der Oberfläche verschiedener Arten der Metalle und Metalloxyde, obwohl von Zeit zu Zeit auch andere Arten der Austauschreaktion, wie z.B. die Reaktion zwischen Sauerstoff und Kohlendioxyd untersucht wurde. Das Hauptresultat, das bisher gewonnen wurde, ist, dass der vollständige Austausch der O-Atome fast immer stattfindet, wenn der betreffende Katalysator oberhalb einer bestimmten Temperatur erhitzt wird. Diese für einen gegebenen Katalysator charakteristische Grenztemperatur ist aber im allgemeinen nicht sehr hoch und liegt gewöhnlich zwischen 200° bis 800°C. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass der schnelle und vollständige Austausch der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und irgendeiner sauerstoffhaltigen Verbindung auf einem Oxydationskatalysator durch die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs auf der betreffenden Katalysatoroberfläche herbeigeführt wird.

Die allgemeine Versuchsanordnung. Das Experiment wurde immer mit derselben Apparatur, die schematisch in Abb. 1 dargestellt ist, ausgeführt.

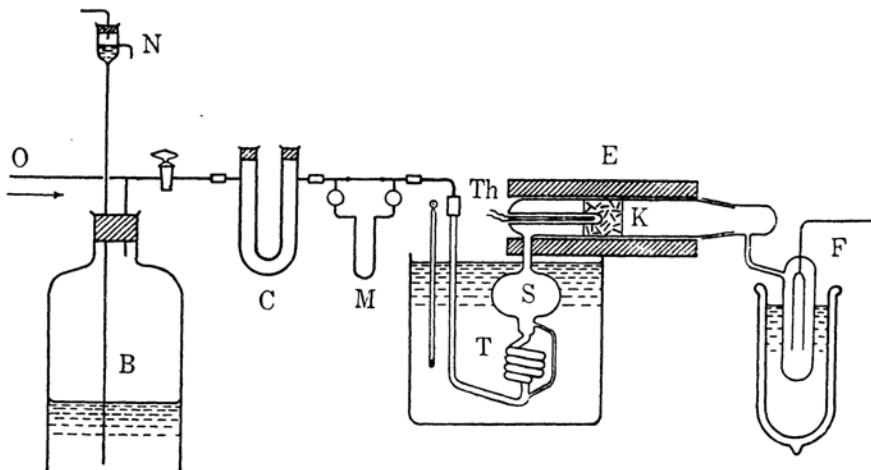


Abb. 1. [Die Versuchsanordnung.

Der gasförmige Sauerstoff wird durch die Elektrolyse der konzentrierten NaOH-Lösung in einem (nicht in der Abb. gezeigten) Elek-

tolyseur mit einer Nickelanode entwickelt. Dabei wird die Entwicklungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch eine geeignete Wahl der Stromstärke durch den Elektrolyseur kontrolliert. In den meisten Fällen verwendeten wir dazu 12 Amp. elektrischen Strom, wodurch der Sauerstoff mit der Geschwindigkeit von 40 c.c. pro Minute (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen) entwickelt wird. Der so entwickelte Sauerstoffstrom wird zunächst über das auf 400°C. erhitzte Kupferoxyd geleitet, um den Sauerstoff von darin zugemischtem Wasserstoff vollständig zu befreien. Dann wurde der Sauerstoff, nachdem er nacheinander mit Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch und NaOH-Lösung gewaschen worden ist, durch die Öffnung O in den Sauerstoffbehälter B hineingeleitet. Dieser letztere wird eingeschaltet, um den Druck infolgedessen die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs mittels des Niveauapparats N konstant zu halten. Aus diesem Behälter B strömt der Sauerstoff durch das Chlorcalciumrohr C und den Strömungsmesser M in das Sättigungsgefäß S hinein. Dieses Gefäß S, das aus einer geräumigen Glaskugel und einer darunter zugeschmolzenen Glasschlange besteht, enthält in seinem Schlangenteil eine Menge schweres Wasser, dessen Gehalt an schwerem Sauerstoff durch die Destillation um einen gewissen Betrag vergrößert worden ist. Da dieses Gefäß S als Ganzes in einem Thermostat T eingetaucht ist, wird das Sauerstoffgas während seines Aufsteigens durch den Schlangenteil des Gefäßes mit dem Dampf des schweren Wassers gesättigt, so dass durch die geeignete Wahl der Temperatur des Thermostats T ein Gasgemisch aus Sauerstoff und schwerem Wasserdampf von bestimmter Zusammensetzung gebildet werden kann. Hielt man z.B. die Temperatur des Thermostats T konstant auf 72°C., dann entstand im Sättigungsgefäß ein Gasgemisch von der Zusammensetzung $O_2:H_2O = 2:1$, da der Dampfdruck des gewöhnlichen Wassers bei dieser Temperatur gerade 1/3 Atm. beträgt und der des benutzten schweren Wassers infolge der geringen Anreicherung des schweren Sauerstoffs praktisch identisch mit der des gewöhnlichen Wassers betrachtet werden kann. Durch diese Zumischung des Wasserdampfs in den Sauerstoffstrom wird aber die Strömungsgeschwindigkeit des Gases mehr oder weniger vergrößert. Wenn z.B., wie oben erwähnt, der Partialdruck des Wasserdampfs im gebildeten Gasgemisch 1/3 Atm. beträgt, dann wird die Strömungsgeschwindigkeit um etwa 50% vermehrt, so dass, falls die Entwicklungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, wie in den meisten Fällen, gleich 40 c.c. pro Minute ist, dann die Strömungsgeschwindigkeit des gebildeten Gasgemisches (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen) 60 c.c. pro Minute betragen muss. Das so gebildete Gasgemisch wird dann in das Kataly-

satorrohr K hineingeschickt. Dieses Rohr, das aus Quarzglas besteht und 2 cm. l. W. und 15 cm. Länge besitzt, enthält in seiner Mitte den zu untersuchenden Katalysator K und wird von aussen durch den elektrischen Ofen E auf einer konstanten Temperatur erhitzt. Die Temperatur des Katalysators wird mittels eines von aussen darin eingeschobenen Thermoelements Th gemessen. Das aus diesem Katalysatorrohr ausgestromte Gasgemisch wird zum Schluss in die von aussen mit Kohlensäureschneegemisch abgekühlte Flasche F hineingeleitet und dort der Wasserdampf vollständig kondensiert aufgefangen.

Wenn auf diese Weise das im Sättigungsgefäß S befindliche schwere Wasser, dessen Volumen durchschnittlich 15 c.c. beträgt, durch das Katalysatorrohr K restlos abdestilliert und in der Flasche F vollständig kondensiert aufgefangen worden ist, wird es ausgegossen und dessen Dichte, nachdem es richtig gereinigt worden ist, mittels eines Quarzschwimmers im Vergleich mit der des gewöhnlichen Wassers genau gemessen. Das Messfehlerbereich liegt innerhalb $\pm 0.5 \gamma$. Der so gefundene (endliche) Dichteüberschuss des schweren Wassers dem gewöhnlichen Wasser gegenüber wird dann mit dem anfänglichen Dichteüberschuss des benutzten schweren Wassers verglichen und aus deren Differenz wird der Schluss über die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf der Oberfläche des betreffenden Katalysators gezogen.

Experiment 1. Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf Platinschwamm bei verschiedenen Temperaturen. Der Platinschwamm wurde dadurch hergestellt, dass wir käufliches „Platinchlorid“ durch Erhitzung teilweise zersetzen und das dadurch erhaltene Rohprodukt im Katalysatorrohr mittels elektrolytischen Wasserstoffs bei ca. 200°C. vollständig reduzierten. Der so bereitete Platinschwamm besass das scheinbare Volumen von etwa 1.7 c.c. Das zu diesem Versuch benutzte an schwerem Sauerstoff angereicherte schwere Wasser wurde durch die fraktionierte Destillation des gewöhnlichen Wassers bereitet und besass den gesamten Dichteüberschuss von 22.2 γ , wovon 18.0 γ von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs herrührte, wie sich aus einer isotopischen Analyse ergab.⁽²⁾ Etwa 15 c.c. dieses Wassers wurde ins Sättigungsgefäß (S in Abb. 1) hineingegossen, und durch dieses Wasser, das konstant auf 72°C. erwärmt war, leiteten wir den Sauerstoff, der durch die Elektrolyse des gewöhnlichen Wassers entwickelt wurde, mit der Geschwindigkeit von 40 c.c. pro Minute. Auf diese Weise erhielten wir die Strömung des Gasgemisches von der Zusammen-

(2) Vgl. z.B. N. Morita, K. Goto und T. Titani, dies Bulletin, 13 (1938), 99.

setzung $O_2:H_2O = 2:1$ mit der Geschwindigkeit von 60 c.c. pro Minute (vgl. oben). Das so gebildete Gasgemisch wurde dann über den Platin-schwamm, der im Katalysatorrohr (K in Abb. 1) auf einer bestimmten Temperatur erhitzt war, so lange geleitet, bis das im Sättigungsgefäß befindliche 15 c.c. schwere Wasser durch das Katalysatorrohr in die Kühl-flasche (F in Abb. 1) restlos abdestillierte. Dann wurde der endliche Dichteüberschuss Δs_e des abdestillierten Wassers, nachdem es richtig gereinigt worden war, mittels eines Quarzschwimmers genau gemessen und mit dem anfänglichen Dichteüberschuss Δs_a des betreffenden Wassers verglichen. Die so erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wo die Versuchsnr. in der ersten Vertikalreihe die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche zeigt.

Tabelle 1. Austauschreaktion zwischen O_2 und H_2O auf Platin-schwamm bei verschiedenen Temperaturen.

$$O_2 : H_2O = 2 : 1, \quad \Delta s_a = 22.2 \gamma.$$

→ Versuchsnr.	Temperatur °C.	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass % A
3	300	21.5	0.7	4
4	400	19.3	2.9	17
7	430	14.2	8.0	47
8	470	9.1	13.1	78
1	500	12.1	10.1	60
9	540	6.5	15.7	93
10	580	5.9	16.3	96
5	600	5.9	16.3	96
2	730	5.0	17.2 } 16.9	102
6	800	5.7	16.5 } 16.9	98

Vom gesamten anfänglichen Dichteüberschuss Δs_a ($= 22.2 \gamma$) des ver-wendeten schweren Wassers rührten 18.0γ , wie schon oben erwähnt, von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs her. Dagegen war der damit zu reagierende elektrolytische Sauerstoff, in der Form von Wasser gemessen, um etwa 1γ leichter als gewöhnliches Wasser. Da aber diese beiden Substanzen im Verhältnis von $O_2 : H_2O = 2:1$ vermischt und deren O-Atome miteinander ausgetauscht wurden, musste der anfängliche Dichteüberschuss Δs_a des schweren Wassers, wie eine einfache Rechnung ergibt, beim vollständigen Austausch um etwa $16 \pm 1 \gamma$ abnehmen, d.h. $\Delta s_a - \Delta s_e = 16 \pm 1 \gamma$ betragen, vorausgesetzt, dass schwerer Sauerstoff zwischen beiden Substanzen gleichmässig verteilt wird. Dieser Wert steht

aber sehr nahe dem Mittelwert ($= 16.9 \gamma$) der wirklich gefundenen Dichteabnahme ($\Delta s_a - \Delta s_e$) bei den letzten zwei Versuchen (Versuche 2 und 6). Wir nahmen deshalb an, dass bei diesen zwei Versuchen ein vollständiger Austausch wirklich erzielt wurde und unter dieser Annahme massen wir den Grad des Austausches durch den folgenden Quotient(1) :

$$\% A = \frac{(\Delta s_a - \Delta s_e)}{16.9} \times 100 \quad (1).$$

Das so berechnete sozusagen „prozentuale Austauschmass“ $\% A$ geben wir in der letzten Vertikalreihe der Tabelle wieder.

Experiment 2. Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Kohlendioxyd auf Platinschwamm bei verschiedenen Temperaturen. Bei diesem Versuch wurde die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff, dessen Gehalt an schwerem Sauerstoff vergrössert worden war, und gewöhnlichem Kohlendioxyd, das sich mit gewöhnlichem Wasser im isotopischen Austauschgleichgewicht befand, auf der Oberfläche des Platinschwamms unter Benutzung derselben Apparatur wie oben untersucht. Der dazu benutzte Platinschwamm war ebenfalls derselbe wie der beim letzten Versuche verwendete. Das schwere Sauerstoffgas wurde durch die Elektrolyse des Wassers, dessen Gehalt an schwerem Sauerstoff durch die fraktionierte Destillation vermehrt worden war, entwickelt. Das Wasser, das durch die Reduktion dieses Sauerstoffgases mittels Bombenwasserstoffs gebildet wurde, erwies sich um 17.5γ schwerer als gewöhnliches Wasser. Dagegen war das Wasser, das durch die Reduktion des Sauerstoffs des zum Versuch benutzten Kohlendioxyds mittels Bombenwasserstoffs erhalten wurde, um 5.5γ schwerer als gewöhnliches Wasser. Diese beide Substanzen wurden im Verhältnis von $O_2:CO_2 = 1:1$ vermischt und das so erhaltene Gasgemisch mit der Geschwindigkeit von 50 c.c. pro Minute (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen!) über den auf verschiedenen Temperaturen erhitzten Platinschwamm geleitet. Das aus dem Katalysatorrohr ausgestromte Gasgemisch wurde durch die Kühlflasche (F in Abb. 1), die mittels flüssiger Luft bis unter -150° bis $-130^\circ C$. abgekühlt war, vom Kohlendioxyd befreit und das zurückgebliebene Sauerstoffgas mittels Bombenwasserstoffs bis zum Wasser reduziert. Das so gewonnene Wasser, das durchschnittlich etwa 10 c.c. betrug, wurde dann sorgfältig gereinigt und dessen Dichte mittels eines Quarzschwimmers genau bestimmt. Der endliche Dichteüberschuss Δs_e , der in der dritten Vertikalreihe der Tabelle 2 angegeben ist, ist nichts anderes als der des so gewonnenen Wassers aus dem reagierten Sauerstoff. Dagegen bedeutet der oberhalb

der Tabelle angegebene anfängliche Dichteüberschuss Δs_a den des Wassers, das durch die Reduktion des noch nicht reagierten Sauerstoffs mittels desselben Bombenwasserstoffs erhalten wurde.

Tabelle 2. Austauschreaktion zwischen O_2 und CO_2 auf Platinchwamm bei verschiedenen Temperaturen.

$O_2 : CO = 1 : 1$, $\Delta s_a = 17.5 \gamma$.

Versuchsnr.	Temperatur °C.	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
1	390	15.9	1.6	27
4	460	15.5	2.0	33
2	520	14.5	3.0	50
5	600	12.3	5.2	87
3	690	11.0	6.5} 6.0	108
6	820	12.0	5.5} 6.0	92

Da das Sauerstoffatom des benutzten Sauerstoffgases, wie schon oben erwähnt, um 17.5γ , dagegen das des Kohlendioxyd um 5.5γ , beide in der Form von Wasser (dessen Wasserstoff der Bombenwasserstoff ist!) gemessen, schwerer als gewöhnliches Wasser waren und diese beiden Substanzen im Verhältnis von $O_2 : CO_2 = 1 : 1$ vermischt wurden, musste das Wasser, das durch die Reduktion des vollständig ausgetauschten Sauerstoffs gebildet wurde, wie eine einfache Rechnung ergibt, um 11.5γ schwerer als gewöhnliches Wasser sein, vorausgesetzt, dass schwerer Sauerstoff zwischen gasförmigem Sauerstoff und Kohlendioxyd gleichmäßig verteilt wurde. Dieser Wert steht aber sehr nahe dem gefundenen Dichteüberschuss Δs_e des gebildeten Wassers bei den letzten zwei Versuchen (Versuche 3 und 6). Wir nahmen deshalb an, dass bei diesen zwei Versuchen das Austauschgleichgewicht erreicht wurde, und berechneten das prozentuale Austauschmass %A durch die folgende Gl.(2) :

$$\%A = \frac{(\Delta s_a - \Delta s_e)}{6.0} \times 100 \quad (2),$$

wo der Wert 6.0 den Mittelwert von $(\Delta s_a - \Delta s_e)$ bei den letzten zwei Versuchen ausdrückt. Wegen des verhältnismässig kleinen Dichteunterschiedes der Dichte des Sauerstoffs zwischen dem verwendeten Sauerstoffgas und Kohlendioxyd können wir keine grosse Genauigkeit für die hier gewonnenen Versuchsergebnisse beanspruchen. Doch zumindest dürfen wir annehmen, dass auch in diesem Fall oberhalb einer bestimmten Tem-

peratur (ca. 600°C.) ein vollständiger Austausch ziemlich schnell erzielt werden kann.

Experiment 3. Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf metallischem Platin bei verschiedenen Temperaturen. Der 0.07 bis 0.08 mm. dicke Platindraht, der insgesamt 3.3 g. wog, wurde in Spiralform zusammengerollt und, nachdem er durch heisse konzentrierte Kalilauge, Salzsäure und Salpetersäure nacheinander behandelt worden war, in das Katalysatorrohr (K in Abb. 1) hineingeschoben. Über diesen Platindraht, der auf verschiedene Temperaturen erhitzt war, wurde das Gasgemisch von der Zusammensetzung $O_2:H_2O = 2:1$ langsam geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches betrug, bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen, etwa 60 c.c. pro Minute. Die sonstige Arbeitsweise war im grossen und ganzen dieselbe wie beim Experiment mit Platinschwamm (Experiment 1). Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Austauschreaktion zwischen O_2 und H_2O auf metallischem Platin bei verschiedenen Temperaturen.

$O_2 : H_2O = 2 : 1$, $\Delta s_a = 35.4 \gamma$.

Versuchsnr.	Temperatur °C.	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass %A
4	400	35.3	0.1	0
2	450	35.4	0.0	0
5	540	33.6	1.8	9
1	610	29.5	5.9	30
3	760	18.3	17.1	88

Da vom gesamten anfänglichen Dichteüberschuss Δs_a ($= 35.4 \gamma$) des benutzten schweren Wassers 22.6γ auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückzuführen war, dagegen der damit zu reagierende Sauerstoff, der durch die Elektrolyse des destillierten Wassers entwickelt wurde, in der Form von Wasser gemessen, um 1.6γ leichter als gewöhnliches Wasser war, so ergab eine einfache Rechnung, dass beim vollständigen Austausch die Dichteabnahme des schweren Wassers $(\Delta s_a - \Delta s_e) = 19.4 \gamma$ sein musste. Dies wurde aber, wie aus Tabelle 3 offensichtlich ist, in diesem Fall auch bei der höchsten benutzten Temperatur noch nicht ganz erreicht. Wir berechneten deshalb das prozentuale Austauschmass %A unter Benutzung des oben angegebenen theoretischen Wertes der Dichteabnahme beim vollständigen Austausch durch die folgende Gl.(3):

$$\%A = \frac{(\Delta s_a - \Delta s_e)}{19.4} \times 100 \quad (3).$$

Experiment 4. Die Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf metallischem Platin bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. Obwohl von vornherein zu erwarten ist, dass sich das Austauschmass mit zunehmender Kontaktzeit des reagierenden Gasgemisches mit dem Katalysator vergrössert, erhielten wir dafür doch einen direkten Beweis durch das folgende Experiment. Das Gasgemisch von der Zusammensetzung $O_2:H_2O = 2:1$ wurde aus dem elektrolytischen Sauerstoff und schwerem Wasser hergestellt und dies über einen auf konstanter Temperatur ($750^{\circ}C.$) erhitzten Platindrahtkatalysator mit verschiedenen grossen Geschwindigkeiten geleitet, indem wir die Stärke des elektrischen Stroms durch den sauerstoffentwickelnden Elektrolyseur verschieden gross wählten. Da aber die Temperatur des Sättigungsgefäßes (S in Abb. 1) in jedem Fall konstant bei $72^{\circ}C.$ gehalten war, wurde immer das Gasgemisch von derselben Zusammensetzung $O_2:H_2O = 2:1$ gebildet. Die durch diese Versuche gewonnenen Resultate geben wir in Tabelle 4 wieder, wo die Strömungsgeschwindigkeit des reagierenden Gasgemisches v in der zweiten Vertikalreihe bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen wurde.

Tabelle 4. Austauschreaktion zwischen O_2 und H_2O auf metallischem Platin bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten bei konstanter Temperatur ($750^{\circ}C.$).

$O_2: H_2O = 2:1, \Delta s_a = 34.7 \gamma.$

Versuchsnr.	v c.c./Min.	$(1/v) \times 10^3$	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	$\%A$
3	100	10.0	31.9	2.8	15
2	60	16.7	29.1	5.6	31
6	55	18.2	28.4	6.3	35
4	45	22.2	28.8	5.9	33
5	35	28.6	27.1	7.6	42
1	25	40.0	19.6	15.1	83

Da das schwere Wasser den gesamten anfänglichen Dichteüberschuss $\Delta s_a = 34.7 \gamma$ besaß und wovon 21.0γ von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs herrührte, dagegen der damit zu reagierende elektrolytische Sauerstoff, in der Form von Wasser gemessen, um 1.6γ leichter als gewöhnliches Wasser war, sollte die Dichteabnahme des schweren Wassers

$(\Delta s_a - \Delta s_e)$ beim vollständigen Austausch 18.1γ betragen. Das prozentuale Austauschmass $\%A$ in der letzten Vertikalreihe der Tabelle wurde deshalb durch die folgende Gl.(4) berechnet:

$$\%A = \frac{(\Delta s_a - \Delta s_e)}{18.1} \times 100 \quad (4).$$

Dieser Wert nimmt aber, wie aus der Tabelle klar hervorgeht, mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit des reagierenden Gasgemisches allmählich zu.

In der nebenstehenden Abb. 2 zeichnen wir das gefundene prozentuale Austauschmass $\%A$ gegen den reziproken Wert der Strömungsgeschwindigkeit v des Gasgemisches auf. Aus dieser graphischen Darstellung ersieht man ohne weiteres, dass das prozentuale Austauschmass $\%A$ mit zunehmender Kontaktzeit des reagierenden Gasgemisches mit dem Katalysator proportional zunimmt.

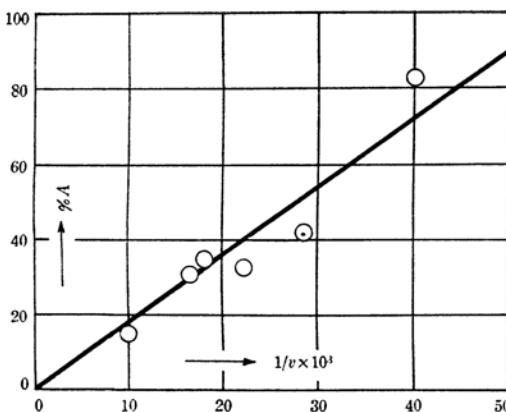


Abb. 2. Die Abhängigkeit des prozentualen Austauschmasses $\%A$ auf die Strömungsgeschwindigkeit v des reagierenden Gasgemisches.

Experiment 5. Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf Platinschwamm bei verschiedenen Mischungsverhältnissen der beiden Substanzen. Die Entwicklungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs wurde immer konstant bei 40 c.c. pro Minute gehalten, indem wir durch den Elektrolyseur 12 Amp. elektrischen Strom schickten. Dagegen wurde die Temperatur des Sättigungsgefäßes (S in Abb. 1) verschieden hoch gewählt, so dass das Gasgemisch aus Sauerstoff und Wasserdampf von wechselnden Zusammensetzungen entstand. Dies wurde dann über den Platinschwammkatalysator, der immer konstant auf 450°C . erhitzt war, langsam geleitet. Der dazu benutzte Platinschwamm war derselbe, der beim Experiment 1 verwendet wurde, und die sonstige Arbeitsweise war ebenfalls im grossen und ganzen dieselbe wie beim Experiment 1. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt, wo der Quotient in der zweiten Vertikalreihe das Mischungsverhältnis von gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf im reagierenden Gasgemisch darstellt.

Tabelle 5. Austauschreaktion zwischen O_2 und H_2O auf Platin-schwamm bei verschiedenen Mischungsverhältnissen der beiden Substanzen.

Temperatur des Katalysators = 450°C., $\Delta s_a = 36.2 \gamma$.

Ver- suchsnr.	Mischungs- verhältnis $O_2 : H_2O$	v_r	Δs_e gef.	$\Delta s_a - \Delta s_e$ gef.	$\Delta s_a - \Delta s_e$ grenz.	$\% A$ gef.	$\% A$ red.
3	1 : 0.064	1.00	28.1	8.1	21.3	38	38
4	1 : 0.090	1.02	27.8	8.4	21.1	40	41
1	1 : 0.20	1.12	28.1	8.1	20.1	41	46
2	1 : 0.70	1.61	33.4	2.8	16.2	17	

Da aber die Entwicklungs- infolgedessen Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs immer konstant gehalten war, musste die Strömungsgeschwindigkeit des reagierenden Gasgemisches über den Katalysator je nach dessen Gehalt an Wasserdampf verschieden gross sein und zwar kann ihre relative Grösse aus der Zusammensetzung des Gasgemisches leicht errechnet werden. Die so berechnete relative Strömungsgeschwindigkeit v_r des Gasgemisches geben wir in der dritten Vertikalreihe der Tabelle wieder. Den Grenzwert der Dichteabnahme des schweren Wassers $(\Delta s_a - \Delta s_e)_{grenz}$ beim vollständigen Austausch, der in der sechsten Vertikalreihe der Tabelle angegeben ist, berechneten wir aus dem Dichteüberschuss (= 20.4 γ) des schweren Wassers, der von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs herrührte, sowie dem des Sauerstoffgases (= - 1.6 γ) in der üblichen Weise. Dann wurde aus diesem Grenzwert sowie der wirklich gefundenen Dichteabnahme $(\Delta s_a - \Delta s_e)_{gef.}$ in der fünften Vertikalreihe das Austauschmass $\% A_{gef.}$ in der zweiten letzten Vertikalreihe errechnet. Aber weil, wie im letzten Experiment 4 gefunden wurde, das Austauschmass $\% A$ mit der Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches umgekehrt proportional abnehmen muss, wurde das direkt gefundene Austauschmass $\% A_{gef.}$ unter Benutzung der in der dritten Vertikalreihe angegebenen relativen Geschwindigkeit v_r für den idealen Fall, wo die relative Geschwindigkeit $v_r = 1$ ist, umgerechnet. Den so reduzierten Wert des Austauschmasses $\% A_{red.}$ geben wir in der letzten Vertikalreihe der Tabelle wieder.

Aus diesem Experiment ersieht man, dass die Austauschgeschwindigkeit zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf durch das Mischungsverhältnis der beiden Gase nicht viel beeinflusst wird, obwohl bei sehr kleiner Konzentration des Sauerstoffs die Austauschgeschwindigkeit bis zu einem gewissen Grad abzunehmen scheint (Versuch 2).

Diskussion. Die Versuchsergebnisse, die in den Tabellen 1, 2 und 3 angegeben sind, stellen wir in der nebenstehenden Abb. 3 zusammenfassend graphisch dar, wo das prozentuale Austauschmass $\%A$, das in der letzten Vertikalreihe jeder Tabelle angegeben ist, gegen die Versuchstemperatur t aufgezeichnet ist. Aus dieser Abb. kann man die folgenden Schlüsse ziehen.

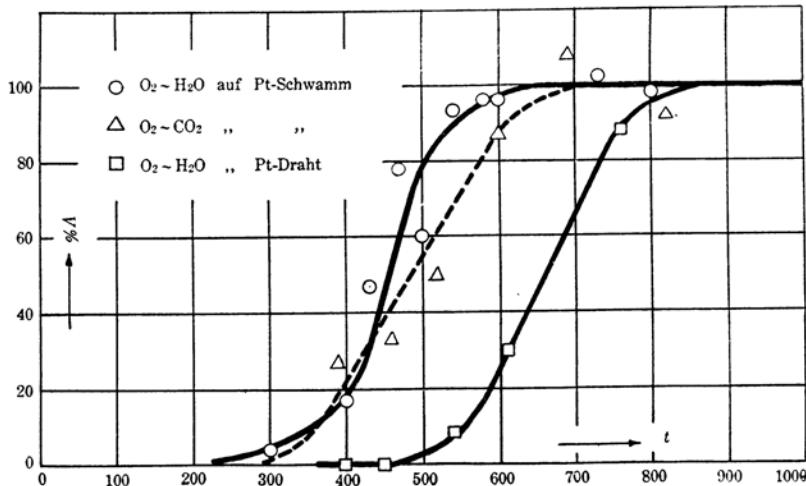


Abb. 3. Die Abhängigkeit des Austauschmasses $\%A$ von der Versuchstemperatur t .

(1) Die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf der Oberfläche des Platinschwamms wird erst bei 300°C. bemerkbar und oberhalb 500°C. verläuft sie sehr schnell, bis der vollständige Austausch ziemlich leicht erreicht wird.

(2) Die Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Kohlendioxyd auf dem Platinschwamm wird ebenfalls zwischen 300° und 400°C. bemerkbar und oberhalb 600°C. wird ein vollständiger Austausch ebenso leicht wie beim (1) erreicht.

(3) Dagegen verläuft die Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf der Oberfläche des metallischen Platins viel langsamer als beim Platinschwamm und sogar bei 760°C. wird der vollständige Austausch unter den benutzten Versuchsbedingungen nicht ganz erreicht.

Diesen Unterschied der Austauschgeschwindigkeit auf Platinschwamm und metallischem Platin kann man aber auf die verschiedene Grösse der aktiven Oberfläche der beiden Katalysatoren zurückführen,

und in jedem Fall liegt die Annahme nahe, dass die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs eine massgebende Rolle spielt. Diese Auffassung kann durch die folgenden Tatsachen bestätigt werden:

(1) Das Temperaturgebiet, wo die lebhafte Austauschreaktion stattfindet, liegt nicht sehr hoch, so dass die thermische Dissoziation der reagierenden Gase in homogener Gasphase keine massgebenden Einflüsse ausüben kann.

(2) Die Austauschgeschwindigkeit ist in weiten Grenzen vom Mischungsverhältnis der reagierenden Gase unabhängig und sie erscheint mit der abnehmenden Konzentration des Sauerstoffs endlich abzunehmen (Experiment 5).

(3) Die Austauschreaktion zwischen Sauerstoff und Kohlendioxyd auf Platinschwamm setzt fast bei derselben Temperatur wie die Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserdampf ein und verläuft ebenso leicht wie diese (Experiment 1 und 2, vgl. auch Abb. 3).

Die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs auf der Oberfläche des metallischen Platins wurde von Reischauer⁽³⁾ untersucht. Nach seinem Versuche gibt es zwei Arten der aktivierten Adsorption des Sauerstoffs auf der Platinoberfläche. Eine davon findet bei niedrigeren Temperaturen statt und bleibt fast ganz bis zum Schluss unterhalb etwa 250°C. Aber erhöht man die Temperatur weiter, so setzt eine neue „zweite“ aktivierte Adsorption bei etwa 400°C. plötzlich ein und dauert bis zu noch höheren Temperaturen. Diesähnliche Eigentümlichkeit der Adsorption des Sauerstoffs auf der Platinoberfläche bei hohen Temperaturen wurde auch schon von Mond, Ramsay und Shields⁽⁴⁾ bemerkt. Diese Autoren fanden nämlich, dass das Volumen des Sauerstoffgases, das bei verschiedenen Temperaturen durch eine bestimmte Menge des Platinschwarzes „okkuludiert“ wird, zwischen 300° und 400°C. eventuell ein Maximum zeigt. Ob diese Erscheinung zu der oben erwähnten „zweiten“ aktivierten Adsorption des Sauerstoffs in irgendeiner Beziehung steht, entzieht sich unsere Kenntnis. Ebensowenig ist der exakte Mechanismus der „zweiten“ aktivierten Adsorption aufgeklärt worden. Aber die in der vorliegenden Arbeit gefundene Tatsache, dass die Austauschreaktion des Sauerstoffs eben bei 300° bis 400°C. deutlich bemerkbar wird, legt uns die Vermutung nahe, dass diese Reaktion mit der „zweiten“ aktivierten Adsorption des Sauerstoffs in engem Zusammenhang stehen dürfte.

Die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf wurde auch von Jones und Hall⁽⁵⁾

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

(4) L. Mond, W. Ramsay und J. Shields, *Z. physik. Chem.*, **19** (1896), 25.

(5) T. O. Jones und N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937), 259.

untersucht. Dabei verfuhren sie folgendermassen. Ein Platindraht wurde axial in ein Glasrohr gespannt und das zu reagierende Gasgemisch durch dieses Rohr langsam zirkuliert, während der Platindraht elektrisch auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurde. Durch diese Versuchsanordnung fanden sie aber, dass die Austauschreaktion erst oberhalb 1800°K. deutlich stattfand, dagegen die Reaktion unterhalb 1500° bis 1600°K. kaum bemerkbar war. Aus diesem Befund schlossen die beiden Autoren, dass die hohe Temperatur eine der notwendigen Bedingungen für diese Austauschreaktion ist und deshalb nicht mit der aktivierten Adsorption, sondern mit der thermischen Dissoziation des Sauerstoffs in homogener Gasphase zu tun hat. Aber aus der oben skizzierten von diesen Autoren benutzten Versuchsanordnung zu urteilen, liegt die Vermutung nahe, dass wegen der kleinen Oberfläche des Katalysators im Vergleich mit der Gasphase die echte heterogene katalytische Reaktion kaum zu bemerken war, und es sich dabei hauptsächlich um die durch freie O-Atome veranlasste Austauschreaktion in homogener Gasphase handelte.

Zum Schluss möchten wir der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschungen) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung zur Ausführung dieser Arbeit unseren wärmsten Dank aussprechen.

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