

## Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs. II. Die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf auf der Oberfläche amorphen Siliciumdioxys, Quarzglases, Asbests sowie Bimssteins.<sup>(1)</sup>

Von Noriyoshi MORITA und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 30. August 1938.)

**Inhaltsübersicht.** Um über die Brauchbarkeit des Quarzglases, Asbests sowie Bimssteins als das Katalysatorrohr, Füllungsmittel sowie als den Katalysatorträger beim Versuch über die katalytische Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und anderen gasförmigen sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Wasserdampf, Kenntnis zu gewinnen, wird der katalytische Austausch der O-Atome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf auf der Oberfläche der genannten Substanzen sowie amorphen Siliciumdioxys bei erhöhter Temperatur untersucht. Dabei wird gefunden, dass auf der Oberfläche amorphen Siliciumdioxys unterhalb 650°C. fast keine Austauschreaktion stattfindet und sie erst oberhalb 700°C. bemerkbar wird. Wenn man das Reaktionsgemisch, das aus zwei Volumen Sauerstoffgases und einem Volumen Wasserdampfes besteht, durch das bis auf etwa 800°C. erhitzte Quarzrohr langsam leitet, kann man zu keiner nennenswerten Austauschreaktion kommen. Ebenso schwer findet die Reaktion auf der Oberfläche der Asbestfaser und des Bimssteins statt, wenn man das Gasmisch bei ca. 800°C. über diese Substanzen leitet.

**Einleitung.** Beim Versuch über den katalytischen Austausch der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und anderen gasförmigen sauerstoffhaltigen Verbindungen, dessen Ergebnisse teils schon mitgeteilt wurde<sup>(1)</sup> und teils später veröffentlicht werden soll, benutzten wir, wie schon in der letzten Abhandlung beschrieben, immer ein Quarzglasrohr als Katalysatorrohr. In der Mitte dieses Rohres füllen wir nämlich den betreffenden Katalysator und darüber wird das Reaktionsgasmisch langsam durchgeleitet, während das ganze Rohr auf gewünschter Temperatur erhitzt wird. Dabei wird der Katalysator, der meistens grobkörnig ist, in seiner Lage im Mittelteil des Katalysatorrohres befestigt, indem wir die Katalysatormasse mit zwei Stöpseln aus Asbestfaser von beiden Seiten zusammenhalten. Weiter benutzten wir oft Bimsstein als den Träger des zu untersuchenden Katalysators. Deshalb erscheint es uns nötig im voraus zu bemerken, dass auf der Oberfläche dieser Substanzen bei der benutzten Temperatur, die meistens zwischen 200° und

(1) I. Mitteil.: dies Bulletin, **13** (1938), 357.

800°C. lag, keine nennenswerte Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf stattfindet. Aus diesem Grunde führten wir die vorliegende Arbeit durch. Die Versuchsmethode liegt darin, dass man das Reaktionsgasgemisch, das aus zwei Volumen elektrolytischen Sauerstoffs und einem Volumen schweren, an schwerem Sauerstoff angereicherten, Wasserdampfes besteht, resp. durch das mit amorphem Siliciumdioxid, Asbestfaser und Bimsstein gefüllte Quarzrohr sowie durch das leere Quarzrohr bei einer bestimmten erhöhten Temperatur langsam leitet und dadurch die katalytische Aktivität dieser Substanzen für die Austauschreaktion der O-Atome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf untersucht. Da die sonstige Arbeitsweise im grossen und ganzen dieselbe wie beim letzten Versuch<sup>(1)</sup> ist, so wird daraufhin verwiesen.

**Experiment 1. Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf amorphem Siliciumdioxid.** Etwa 20 g. des käuflichen wasserfreien Natriumsilicats wurde in 300 c.c. Wasser aufgelöst und diese Lösung, die im voraus vom wenigen, unlöslich gebliebenen Rückstand abfiltriert worden war, wurde mit einer um ein wenig mehr als theoretisch berechneten Menge Salzsäure versetzt. Das dadurch gebildete Silicagel wurde dann von der Mutterlauge abfiltriert und bei 120°C. so lange (dies dauerte etwa 20 Stdn.) erwärmt, bis weisses Pulver entstand. Das so erhaltene Pulver des Silicagels wurde nochmals mit warmen Wasser wiederholt gewaschen, bis sich keine Cl-Ionen im abfiltrierten Wasser mehr nachweisen liessen. Dann wurde es wieder bei 100°C. gut getrocknet und zum Schluss im Porzellantiegel drei Stdn. lang rot geglüht.

Etwa 7 g. (scheinbares Volumen = ca. 12 c.c.) des so bereiteten amorphen Siliciumdioxids füllte man in den Mittelteil des Katalysatorrohrs, das aus Quarzglas bestand, und darüber wurde das Reaktionsgasgemisch bei verschiedener Temperatur langsam geleitet. Das Reaktionsgasgemisch bestand aus 2 Volumen elektrolytischen Sauerstoffs und 1 Volumen an schwerem Sauerstoff angereicherten Wasserdampfes und die Strömungsgeschwindigkeit durch das Katalysatorrohr betrug, bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen, etwa 1 c.c. pro Sekunde. Der dabei benutzte elektrolytische Sauerstoff erwies sich, in der Form von Wasser gemessen, um 1.6  $\gamma$  leichter, dagegen das schwere Wasser um 41.6  $\gamma$  schwerer als gewöhnliches Wasser. Von diesem gesamten anfänglichen Dichteüberschuss  $\Delta s_a$  des schweren Wassers rührte aber, wie eine vollständige isotopische Analyse ergab, 26.1  $\gamma$  von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs her. Der auf diese Weise zusammen mit dem Sauerstoffgas aus dem Katalysatorrohr ausgeströmte Wasserdampf wurde dann durch Abkühlung mit Kohlensäureschneegemisch voll-

ständig ausgefroren und dessen Dichte, nach gründlicher Reinigung, schwebemetrisch genau bestimmt. Der Wert  $\Delta s_e$  in Tabelle 1 gibt den so ermittelten gesamten Dichteüberschuss des schweren Wassers nach dem Versuch, i.e. nach der Durchströmung wieder.

Tabelle 1. Austauschreaktion zwischen  $O_2$  und  $H_2O$  auf amorphem  $SiO_2$  bei verschiedenen Temperaturen.

$$O_2 : H_2O = 2 : 1, \quad \Delta s_a = 41.6\gamma.$$

Versuchsnr.	Temperatur °C.	$\Delta s_e$ in $\gamma$	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in $\gamma$	Austauschmass % A
2 <sup>(2)</sup>	500	41.5	0.1	0
1	600	40.8	0.8	4
4	650	41.6	0.0	0
3	680	38.5	3.1	14
5	800	34.7	6.9	31

Da aber vom gesamten anfänglichen Dichteüberschuss  $\Delta s_a (=41.6\gamma)$  des zum Versuch benutzten schweren Wassers  $26.1\gamma$ , wie schon oben erwähnt wurde, auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückzuführen war, so ergibt eine einfache Rechnung, dass beim vollständigen Austausch der schweren O-Atome zwischen dem verwendeten Volumen des Sauerstoffgases und Wasserdampfes der anfängliche Dichteüberschuss des letzteren um den Betrag von  $22.2\gamma$  abnehmen müsste. Das prozentuale Austauschmass %A in der letzten Vertikalreihe der Tabelle 1 wurde deshalb nach der Gl.(1) berechnet:

$$\% A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{22.2} \times 100 \quad (1).$$

Aus dem so gefundenen Werte von %A bei verschiedenen Temperaturen können wir wohl schliessen, dass auf der Oberfläche des amorphen Siliciumdioxys unterhalb  $650^\circ C$ . keine nennenswerte Austauschreaktion zwischen Sauerstoffgas und Wasserdampf stattfindet und diese erst oberhalb  $700^\circ C$ . bemerkbar wird. Jedoch ist die katalytische Wirksamkeit des amorphen Siliciumdioxys auch bei diesen erhöhten Temperaturen noch viel schwächer als die der anderen eigentlichen Austauschkatalysatoren, wie z.B. die des Platinschwammes, die in der I. Mittl. untersucht wurde.

(2) Zeitliche Reihenfolge.

**Experiment 2. Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf der Wand des Quarzrohres.** Wir benutzten zwei Arten des Quarzrohres zum Versuch. Das eine davon (Rohr A) war ein neu geblasenes und ganz durchsichtiges Quarzrohr, das etwa 40 cm. Länge und 22 mm. l.W. besass. Dagegen war das andere Rohr (Rohr B) das beim eigentlichen Austauschversuch schon mehrmals benutzte und folglich einigermassen undurchsichtig gewordene Quarzrohr. Dieses letztere Rohr, dessen Länge ebenfalls 40 cm. betrug, war aber um ein wenig schmaler als das erstere und besass 15 mm. l.W. Diese beiden Rohre wurden separat im elektrischen Ofen bis auf etwa 800°C. erhitzt und dadurch wurde das Reaktionsgasgemisch aus 2 Volumen Sauerstoffgases und 1 Volumen schweren Wasserdampfes mit der Strömungsgeschwindigkeit von 1 c.c. pro Sekunde (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck gemessen!) langsam geleitet. Dass aber durch diese Behandlung keine nennenswerte Austauschreaktion wirklich zustande kam, können wir aus der unterstehenden Tabelle 2 ohne weiteres ersehen.

Tabelle 2. Austauschreaktion zwischen  $O_2$  und  $H_2O$  auf der Wand des Quarzrohres.

$$O_2 : H_2O = 2 : 1.$$

Versuchsnr. (Art des Rohres)	Temperatur °C	$\Delta s_a$ in $\gamma$	$\Delta s_e$ in $\gamma$	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in $\gamma$	% A
A	830	38.8	38.5	0.3	2
B	760	31.7	30.8	0.9	5

Vom gesamten anfänglichen Dichteüberschuss  $\Delta s_a$  des benutzten schweren Wassers, der beim Versuch A und B, wie in der dritten Vertikalreihe der Tabelle gezeigt wird, resp. 38.8  $\gamma$  und 31.7  $\gamma$  betrug, rührte je 22.7  $\gamma$  und 19.5  $\gamma$  von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs her. Deshalb müsste der gesamte Dichteüberschuss des schweren Wassers je um den Betrag von 19.4  $\gamma$  und 16.9  $\gamma$  abnehmen, falls die Austauschreaktion zwischen den angegebenen Volumen des Sauerstoffs und Wasserdampfes vollständig bis zum Ende stattfinden würde. Da aber die wirklich gefundene Dichteabnahme ( $\Delta s_a - \Delta s_e$ ), die in der zweiten letzten Vertikalreihe der Tabelle wiedergegeben ist, bloss 2 bzw. 5% dieses theoretischen Wertes beträg (% A in der letzten Reihe!), so darf man beim eigentlichen Austauschversuch die katalytische Wirksamkeit der Wand des Katalysatorrohres im Vergleich mit der des darin befindlichen Katalysatoren ganz unbeachtet lassen.

**Experiment 3. Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf Asbestfaser.** Der Asbestfilter von Merck wurde mittels konz. Salzsäure mehrmals behandelt und zum Schluss mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis keine Cl-Ionen mehr nachgewiesen wurden. Die so gereinigte Asbestfaser wurde dann im Trockenschrank gut getrocknet und etwa 9 g. davon füllte man in den Mittelteil des Katalysatorrohres. Das dazu benutzte Katalysatorrohr war das Quarzrohr A, das beim letzten Experiment 2 verwendet wurde. Die Zusammensetzung sowie die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches war ebenfalls genau dieselbe wie beim letzten Experiment. Die so gewonnenen Versuchsergebnisse geben wir in Tabelle 3 wieder.

Tabelle 3. Austauschreaktion zwischen  $O_2$  und  $H_2O$  auf Asbestfaser bei verschiedenen Temperaturen.

$$O_2 : H_2O = 2 : 1, \quad \Delta s_a = 31.7\gamma.$$

Versuchsnr.	Temperatur °C.	$\Delta s_e$ in $\gamma$	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in $\gamma$	Austauschmass % A
3	600	31.5	0.2	1
4	800	30.5	1.2	7
1	800	28.2	3.5	21
2	870	28.1	3.6	21

Das Austauschmass % A in der letzten Vertikalreihe berechneten wir nach der Gl.:

$$\% A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{16.9} \times 100 \quad (4),$$

weil vom gesamten anfänglichen Dichteüberschuss des benutzten schweren Wassers ( $\Delta s_a = 31.7 \gamma$ ),  $19.5 \gamma$  auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs zurückzuführen war. Bei diesem Versuch fanden wir nämlich, dass bei erhöhten Temperaturen ein untrüglicher Austausch stattfand. Dass aber die Austauschreaktion auf dieser Höhe beim eigentlichen Austauschversuch als belanglos betrachtet werden darf, können wir aus der Tatsache verstehen, dass die Menge der beim eigentlichen Austauschversuch als das Füllungsmittel benutzten Asbestfaser weniger als ein Fünffzigstel der eben bei diesem Experiment 3 verwendeten war.

**Experiment 4. Austauschreaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserdampf auf Bimsstein.** Dieser Versuch ist in sofern nötig, als wir beim Austauschversuch Bimsstein oft als den Träger der anderen

Katalysatoren benutzten. Dass aber diese Substanz ebenso wenige katalytische Aktivität wie Asbest besitzt, können wir aus Tabelle 4 ohne weiteres ersehen. Der bei diesem Versuch benutzte Bimsstein war der „Bimsstein gekörnt“ aus Kahlbaum. Dieser wurde aber vor dem Versuch weiter richtig gereinigt, indem wir ihn zunächst mit konz. Salzsäure dreimal behandelten und zum Schluss mit destilliertem Wasser so lange auswuschen, bis keine Cl-Ionen mehr nachgewiesen wurden. Etwa 35 g. davon wurde dann, nach vorausgehender gründlicher Trocknung, in dasselbe Quarzrohr, das beim letzten Experiment benutzt wurde, gefüllt und darüber wurde bei verschiedenen Temperaturen das Gasgemisch aus Sauerstoff und Wasserdampf langsam geleitet. Die Zusammensetzung und die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches war genau dieselbe wie beim letzten Experiment 3. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4. Austauschreaktion zwischen  $O_2$  und  $H_2O$  auf Bimsstein bei verschiedenen Temperaturen.

$$O_2 : H_2O = 2 : 1, \quad \Delta s_a = 29.3\gamma.$$

Versuchsnr.	Temperatur °C.	$\Delta s_e$ in $\gamma$	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in $\gamma$	Austauschmass % A
1	500	29.0	0.3	2
3	550	27.3	2.0	12
2	820	27.8	1.5	9

Das Austauschmass %A, das in der letzten Vertikalreihe der Tabelle angegeben ist, errechneten wir mittels der Gl.:

$$\% A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{16.5} \times 100 \quad (5),$$

da vom gesamten anfänglichen Dichteüberschuss des benutzten Wassers ( $\Delta s_a = 29.3 \gamma$ ),  $19.0 \gamma$  von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs herührte. Das so berechnete prozentuale Austauschmass %A betrug aber sogar bei  $820^\circ C.$ , der höchsten Temperatur, die wir benutzten, kaum 10%. Wir dürfen deshalb die katalytische Aktivität des Bimssteins gegen die der anderen eigentlichen Katalysatoren wohl unbeachtet lassen, wenn der erstere als der Träger der letzteren benutzt wird.

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.*

---