

Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs. IV. Die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche der Oxyde von Calcium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen und Nickel.⁽¹⁾

Von Noriyoshi MORITA, Haruo TANAKA und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 26. Dezember 1938.)

Inhaltsübersicht. Unter Verwendung der Oxyde der zur vierten Hauptreihe des periodischen Systems gehörigen Elemente, nämlich der Oxyde von Calcium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen und Nickel als Katalysator wird die Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und an schwerem Sauerstoff angereichertem Wasserdampf untersucht. Misst man die katalytische Wirksamkeit eines bestimmten Oxyds durch die Temperatur, wo die Austauschreaktion an seiner Oberfläche erst bemerkbar wird, so findet man, dass sie sich mit zunehmender Gruppennummer periodisch verändert. Am stärksten wirksam ist das Manganoxyd, am schwächsten dagegen das Titanoxyd, und die Oxyde der anderen Elemente ordnen sich betreffend ihrer katalytischen Wirksamkeit zwischen diesen beiden Extremen.

Einleitung und Versuchsanordnung. Seit letztem Jahr beschäftigen wir uns mit dem Versuch über die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigem Sauerstoff und sauerstoffhaltigen Verbindungen, hauptsächlich Wasserdampf, an der Oberfläche der Oxyde der verschiedenen Arten der Elemente. Während dieses Versuches fanden wir, dass es eine gewisse Regelmässigkeit zwischen der katalytischen Wirksamkeit des Oxyds eines bestimmten Elements und dem Platz gibt, den das betreffende Element im periodischen System einnimmt. Als ein schönes Beispiel dafür teilen wir hier die Versuche mit, die wir mit den Oxyden der zur vierten Hauptreihe gehörigen Elemente, nämlich mit den Oxyden von Calcium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen und Nickel, ausgeführt haben. Die Versuchsmethode und -anordnung, die wir dabei benutzt haben, ist im grossen und ganzen dieselbe wie die in I. Mitteil. beschrieben wurde. Deshalb wird jede Einzelheit auf dort verwiesen und hier sollen nur die Darstellungsmethode der zum Versuch verwendeten Oxyde und die damit gewonnenen Versuchsergebnisse mitgeteilt werden.

Darstellung der Oxyde. Calciumoxyd CaO —Käufliches reines Calciumoxyd wird zunächst sorgfältig zerkleinert und dann im Porzellantiegel bis auf ca. 900°C . etwa vier Stunden lang erhitzt.

Titanoxyd TiO_2 —Pulveriges reines Titanoxyd aus dem Handel wird in verdünnter Salzsäure einige Stunden lang erwärmt und dann mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis keine Chlorionen im Filtrat mehr nachgewiesen werden können. Das so gereinigte Oxyd wird im Luftbad gut getrocknet und zum Schluss im Porzellantiegel bis auf etwa 800°C . einige Stunden lang erhitzt.

(1) I. Mitteil.: Dies Bulletin, **13** (1938), 357; II. Mitteil. *ibid.*, **13** (1938), 601; III Mitteil.: *ibid.*, **13** (1938), 656.

Vanadinoxid V_2O_5 —Reines Ammoniumvanadat aus dem Handel wird im Porzellantiegel sorgfältig erhitzt. Das dadurch gewonnene Vanadin-pentoxid wird aber durch die weitere Erhitzung bis auf einige Grade über seinen Schmelzpunkt (658°C.) vollkommen geschmolzen und nach der Abkühlung wird das Geschmolzene zu kleinen Körnchen zerkleinert.

Chromoxyd Cr_2O_3 —Der Niederschlag von Chromhydroxyd, der sich beim Versetzen der wässrigen Lösung von reinem Chrom(III)-nitrat mit verdünnter Ammoniaklösung abgeschieden hat, wird zunächst mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen, dann im Luftbad getrocknet und zum Schluss durch die Erhitzung im Porzellantiegel bis auf etwa 600°C. restlos bis zum Oxyd entwässert. Das so gewonnene Oxyd wird aber vor dem Gebrauch wieder bis auf 700°C. im Sauerstoffstrom einige Stunden lang erhitzt.

Manganoxyd Mn_3O_4 —Die wässrige Lösung von reinem Mangan(II)-chlorid wird mit Natriumcarbonat versetzt und das dabei abgeschiedene Mangancarbonat, nachdem es mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen worden ist, im Luftbad gut getrocknet. Das so gewonnene Carbonat wird dann im Sauerstoffstrom über Nacht lang sorgfältig erhitzt, bis es sich vollkommen in Oxyd verwandelt hat. Deshalb dürfte es die Zusammensetzung von Mn_3O_4 besitzen.

Eisenoxyd Fe_2O_3 —Der Niederschlag von Eisenoxydhydrat, der sich bei der Versetzung der wässrigen Lösung von „Eisennitrat, krist.“ aus Kahlbaum mit Ammoniakwasser abgeschieden hat, wird mit heissem Wasser mehrmals gewaschen und im Luftbad getrocknet. Dann wird er durch die etwa einstündige Erhitzung im Porzellantiegel bis auf ca. 800°C. vollkommen bis zum Oxyd zersetzt.

Nickeloxyd NiO —Der Niederschlag von Nickeloxydhydrat, der durch die Versetzung der wässrigen Lösung des reinen Nickelsulfats mit Ätznatron hergestellt worden ist, wird mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis keine Sulfationen im Filtrat mehr nachgewiesen werden können. Dann wird er im Luftbad getrocknet und zum Schluss im Porzellantiegel bis auf ca. 800°C. eine Stunde lang erhitzt.

Versuchsergebnisse. Die Ergebnisse der Austauschversuche, die unter Benutzung der oben beschriebenen Arten der Oxyde ausgeführt wurden, sind in folgenden Tabellen 1 bis 7 zusammengestellt. In diesen Tabellen besitzen die einzelnen Buchstaben bzw. Abkürzungen folgende Bedeutungen:

Δs_a und Δs_e : der gewöhnlichem Wasser gegenüber gemessene Dichteüberschuss des zum Versuch benutzten an schwerem Sauerstoff angereicherten schweren Wassers und zwar Δs_a der Dichteüberschuss vor dem Versuch, dagegen Δs_e der nach dem Versuch.

$\Delta s_a(O)$: solch ein Anteil des gesamten und anfänglichen Dichteüberschusses (Δs_a) des schweren Wassers, der lediglich auf die Anreicherung der schweren Sauerstoffisotope zurückgeführt werden kann.

%A: diese Quantität, die weiter unten das „prozentuale Austauschmass“ benannt werden soll, stellt das prozentuale Verhältnis der wirklich gefundenen Abnahme der Dichte des schweren Wassers, nämlich $\Delta s_a - \Delta s_e$, gegen den theoretischen Wert dar, der sich beim vollständigen Austausch ergeben würde. Dieser letztere Wert kann aber mit Hilfe des

Mengenverhältnisses des zum Versuch verwendeten gasförmigen Sauerstoffs und des Wasserdampfes sowie von Δs_a und $\Delta s_a(O)$ leicht errechnet werden (vgl. I. Mitteil.).

M : Menge des zum Versuch verwendeten Oxyds in g.

Das bei jedem Versuch in der vorliegenden Arbeit verwendete Reaktionsgasgemisch aus Sauerstoff und Wasserdampf besitzt, ebenso wie bei den Versuchen in I. Mitteil., die Zusammensetzung von $O_2:H_2O = 2:1$, und die in der ersten Spalte der Tabellen angegebene Versuchsnr. zeigt die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche.

Tabelle 1. Calciumoxyd. $\Delta s_a = 41.6 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 26.1 \gamma$, $M = 8 \text{ g.}$

Versuchsnr.	Temperatur °C.	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass % A
5	350	40.0	1.6	7
6	420	38.6	3.0	14
2	510	31.1	10.5	47
4	560	20.6	21.0	95
1	610	18.4	23.2	104
3	690	19.4	22.2	100

$$\% A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{22.2} \times 100$$

Tabelle 2. Titanoxyd. $\Delta s_a = 41.6 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 26.1 \gamma$, $M = 9 \text{ g.}$

Versuchsnr.	Temperatur °C.	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass % A
2	510	40.5	1.1	5
5	530	40.3	1.3	6
1	600	38.5	3.1	14
4	650	37.9	3.7	17
3	690	31.3	10.3	46
6	790	20.5	21.1	95

$$\% A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{22.2} \times 100$$

Tabelle 3. Vanadinoxyd. $\Delta s_a = 31.3 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 19.5 \gamma$, $M = 10 \text{ g.}$

Versuchsnr.	Temperatur °C.	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass % A
2	380	30.5	0.8	5
3	460	30.2	1.1	7
1	540	29.2	2.1	12
4	600	26.3	5.0	30
—	658 (Schmp.)	—	—	—

$$\% A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{16.9} \times 100$$

Tabelle 4. Chromoxyd. $\Delta s_a = 36.8 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 22.8 \gamma$, $M = 7 \text{ g}$.

Versuchsnr.	Temperatur °C.	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass % A
5	380	34.8	2.0	10
4	410	33.9	2.9	15
2	460	24.6	12.2	62
3	510	16.2	20.6	106
1	540	16.6	20.2	104

$$\% A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{19.5} \times 100$$

Tabelle 5. Manganoxyd.⁽²⁾ $\Delta s_a = 33.5 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 23.1 \gamma$, $M = 11 \text{ g}$.

Versuchsnr.	Temperatur °C.	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass % A
7	210	35.5	0.0	0
8	250	35.5	0.0	0
6	300	26.5	9.0	45
4	350	20.0	15.5	78
3	400	17.1	18.4	93
2	450	17.2	18.3	92
5	500	16.7	18.8	95
1	550	15.1	20.4	108

$$\% A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{19.8} \times 100$$

Tabelle 6. Eisenoxyd. $\Delta s_a = 41.6 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 26.1 \gamma$, $M = 15 \text{ g}$.

Versuchsnr.	Temperatur °C.	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass % A
7	400	40.6	1.0	4
5	450	37.4	4.2	19
2	500	34.6	7.0	32
6	550	31.1	10.5	47
4	600	24.8	16.8	76
1	680	18.1	23.5	106
3	760	17.8	23.8	107

$$\% A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{22.2} \times 100$$

(2) Dieser Versuch wurde von Tanaka durchgeführt.

Tabelle 7. Nickeloxyd. $\Delta s_a = 41.6 \gamma$, $\Delta s_a(O) = 26.1 \gamma$, $M = 8 \text{ g.}$

Versuchsnr.	Temperatur °C.	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ in γ	Austauschmass % A
3	400	40.6	1.0	4
5	470	37.8	3.8	17
1	550	23.3	18.3	82
4	630	19.6	22.0	99
2	700	18.4	23.2	104
6	740	19.4	22.2	100

$$\% A = \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{22.2} \times 100$$

Diskussion. Wenn man die in den oberen Tabellen 1 bis 7 angegebenen Werte von Austauschmass %A gegen die Versuchstemperatur einzeichnet, ergibt sich die Kurvengruppe, die in Abb. 1 wiedergegeben ist. Aus dieser Abb. ersieht man aber ohne weiteres, dass die katalytische Austauschreaktion der O-Atome zwischen gasförmigen Sauerstoff und Wasserdampf am leichtesten an der Oberfläche des Manganoxys dagegen am schwersten an Titanoxyd stattfindet, während die anderen Oxyde betreffend ihrer katalytischen Wirksamkeit sich zwischen diesen beiden

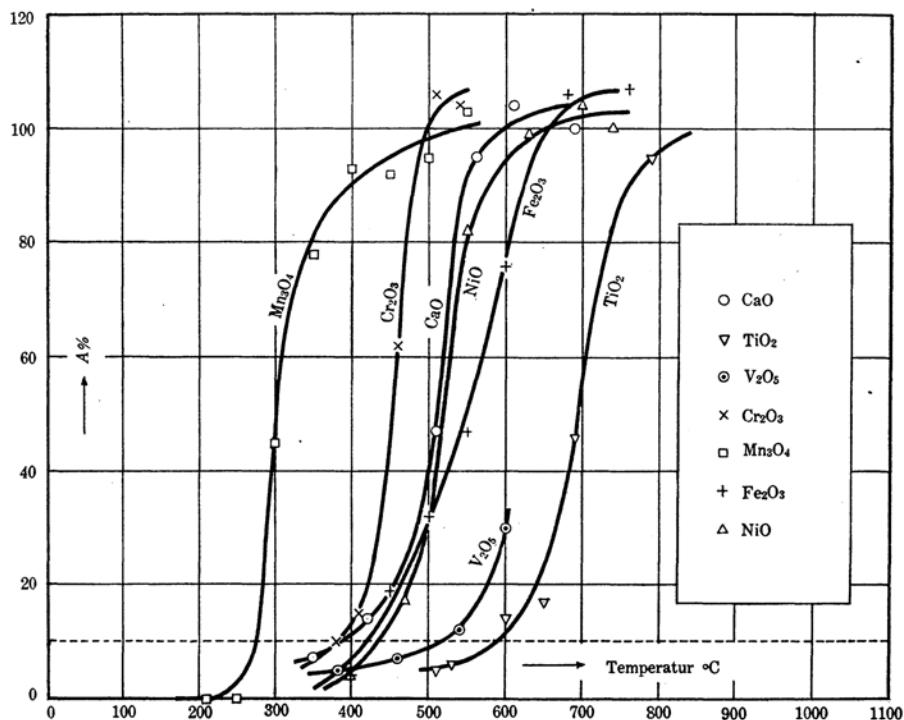


Abb. 1. Die Abhängigkeit des Austauschmasses % A von der Versuchstemperatur.

Extremen anordnen. Die Form u. a. die Neigung dieser Kurve hängt offenbar von manchen Faktoren ab, wie z.B. von der Menge, Beschaffenheit sowie der Korngrösse des benutzten Katalysators und weiter von der Strömungsgeschwindigkeit des reagierenden Gasgemisches. Aber erstens weil die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches immer genau dieselbe war und die Menge sowie die Korngrösse der einzelnen Katalysatoren auch nicht viel von einander abwich und zweitens weil die Form der Kurven in Abb. 1 an ihrem unteren Ende durch diese Faktoren am wenigstens beeinflusst wird, darf man die katalytische Wirksamkeit jedes Katalysators in der ersten Annäherung durch die Temperatur vergleichen, wo die Austauschreaktion an der Oberfläche des betreffenden Katalysators erst bemerkbar wird. Aus diesem Grunde wird aus der Kurvengruppe in Abb. 1 solch eine Temperatur $t(10\%)$ entnommen, wo das gefundene Austauschmass $\%A$ erst 10% beträgt. Wenn man nun die so gefundenen Werte von $t(10\%)$, die in der letzten Spalte der Tabelle 8 wiedergegeben sind, gegen die Nummer der Gruppe, zu der das Element jedes betreffenden Oxyds im periodischen System gehört, einzeichnet, dann erhält man die Kurve, die in der nebenstehenden Abb. 2 gezeigt wird. Bei dieser Einzeichnung tragen wir aber die Temperatur $t(10\%)$ in der Ordinate absichtlich von oben nach unten ein, um dadurch die Punkte der einzelnen Oxyde nach der Reihenfolge ihrer katalytischen Wirksamkeit von oben nach unten sich anordnen zu lassen. Diese Kurve zeigt, dass die katalytische Wirksamkeit des Oxyds sich mit der Gruppennummer im periodischen System ziemlich regelmässig und zwar periodisch verändert; am stärksten wirksam ist das zur siebenten Gruppe gehörige Manganoxyd, dagegen am schwächsten das zur vierten Gruppe gehörige Titanoxyd, während die zu den anderen Gruppen gehörigen Oxyde in Bezug auf die katalytische Wirksamkeit zwischen diesen beiden Extremen ziemlich regelmässig angeordnet sind. Diesähnliche Regelmässigkeit können wir auch bei den zu anderen Reihen des periodischen Systems gehörigen Elemente finden, obwohl bei diesen anderen Reihen das Versuchsmaterial nicht so lückenlos wie bei der hier untersuchten vierten Reihe erhältlich ist und weiter der Unterschied der katalytischen Wirksamkeit zwischen einzelnen Oxyden mit zunehmender Gruppennummer immer weniger ausgeprägt zu werden scheint. Wenn wir aber z.B. statt des fehlenden Punktes für Scandiumoxyd in Abb. 2 den für Aluminiumoxyd, das zur dritten Reihe gehört, in derselben Abb. einzeichnen, so liegt er doch ziemlich gut auf der dort angegebenen Kurve, wie der viereckige Punkt zeigt.

Über den Mechanismus der katalytischen Austauschreaktion an der Oberfläche der hier untersuchten Oxyde lässt sich nicht ohne weiteres etwas Sicheres aussagen, bis weitere ausführliche Versuche mit jedem Oxyd durchgeführt werden. Aber wenigstens aus den bisher untersuchten Versuchsergebnissen mit Platin (vgl. I. Mitteil.) und Kupferoxyd (vgl. III. Mitteil.) zu urteilen, liegt die Vermutung nahe, dass beim Oxyd, das zur niedrigeren Gruppe gehört wie z.B. Calciumoxyd, die aktivierte Adsorption des Wasserdampfes bzw. die Bildung der Zwischenverbindung zwischen Wasser und dem in Rede stehenden Oxyd der massgebende Prozess ist, während beim Oxyd, das zur höheren Gruppe gehört, wie z.B. Manganoxyd, die aktivierte Adsorption des Sauerstoffgases an dem betreffenden Oxyd die massgebende Rolle spielt.

Tabelle 8. Vergleich der katalytischen Wirksamkeit der verschiedenen Oxyde.

Oxyde	Die zum Versuch benutzte Menge in g.	$t(10\%)$ °C.
CaO	8	390
TiO ₂	9	590
V ₂ O ₅	10	520
Cr ₂ O ₃	7	380
Mn ₂ O ₄	11	280
Fe ₂ O ₃	15	420
NiO	8	430

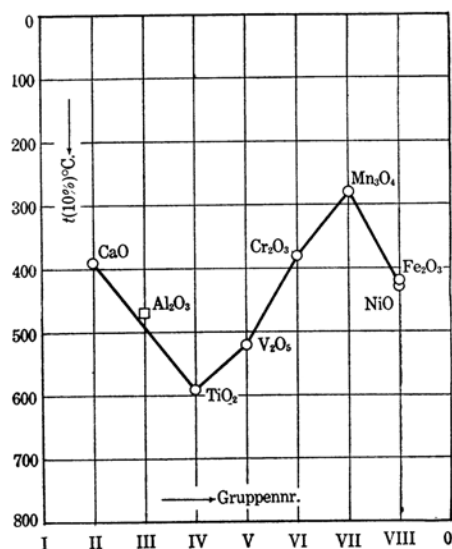


Abb. 2. Abhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit der verschiedenen Oxyde von der Gruppennummer im periodischen System.

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 Osaka
und
Siomi-Institut für physikalische
und chemische Forschung.*